

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges VIGNON

Préparateur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lyon.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DIHYDRORÉSORCINES,
SYNTHÈSES D'ACIDES POLYBASQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 Juin 1914, devant la Commission d'examen

MM. PH. BARBIER. . . *Président.*

G. GOUY . . . } *Examineurs.*
R. LOCQUIN . . }

LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

—
1914

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges VIGNON

Préparateur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lyon.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DIHYDRORÉSORCINES,
SYNTHÈSES D'ACIDES POLYBASQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 Juin 1914, devant la Commission d'examen

MM. PH. BARBIER. . . *Président.*

G. GOUY . . . } *Examineurs.*
R. LOCQUIN . }



LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1914



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

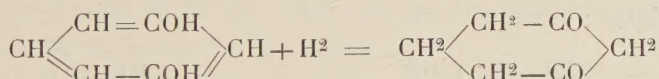
DES DIHYDRORÉSORCINES

SYNTHÈSES D'ACIDES POLYBASIQUES

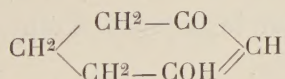
EXPOSÉ THÉORIQUE

I

On sait que Merling¹ le premier, en soumettant la résorcine à l'action réductrice de l'amalgame de sodium, fixa sur le noyau benzénique une molécule d'hydrogène et obtint un composé de formule $C^6H^8O^2$ appelé dihydrorésorcine ou simplement hydrorésorcine :



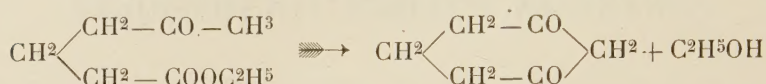
Il a montré que ce composé nouveau possédait à la fois la forme cétonique ci-dessus, qui est celle d'une cyclohexanedione 1-3 et la forme enolique suivante :



qui correspond au méta-oxycétotétrahydrobenzène.

¹ Sur la dihydrorésorcine (*Ann. de Chem.*, 278, 20).

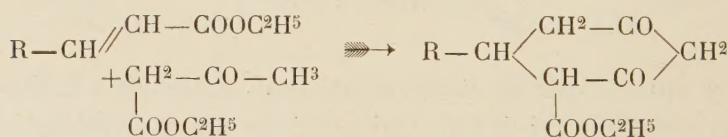
Quelques années plus tard, Vorlaender¹, guidé par les travaux de Claisen et de Wislicenus, traita par l'éthylate de sodium l'éther γ acétylbutyrique et obtint un composé qu'il identifia avec la dihydrorésorcine de Merling :



On reconnut alors que les composés de Michael et Freer², obtenus auparavant par condensation de l'éther acétylacétique avec le cinnamate d'éthyle ; ceux de Knœvenagel³ et Vieth⁴, obtenus par condensation du benzylidène-acétylacétate d'éthyle avec le malonate d'éthyle ; ceux de Bredt⁵ enfin, résultant de l'action du benzylidène-malonate d'éthyle sur l'éther acétylacétique, considérés jusque-là comme des lactones ou des dérivés tétraméthyléniques, n'étaient autres que des combinaisons hydrorésorciniques.

D'après les travaux de ces savants, d'après ceux surtout de Vorlaender et de ses élèves, on peut classer en deux groupes les procédés d'obtention des dihydrorésorcines.

1° Action des éthers-sels, non saturés en $\alpha \beta$, sur l'éther acétylacétique :



2° Action des cétones non saturées en $\alpha \beta$, ou des éthers cétoniques non saturés, sur le malonate d'éthyle :

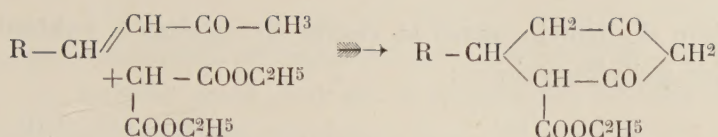
¹ *D. Chem. Ges.*, 28, 2348.

² *D. Chem. Ges.*, 27, 2053 et 2126. — *Journ. prak. Chem.*, 35, 349, et 43, 390.

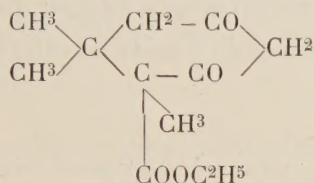
³ *D. Chem. Ges.*, 27, 2337. — *Ann. d. Chem.*, 289, 167.

⁴ *Inaug. Dissert.*, Heidelberg, 1893.

⁵ *D. Chem. Ges.*, 24, 603.



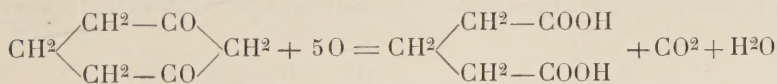
En outre, certains dérivés monosubstitués des éthers acétyl-acétique et malonique peuvent, dans quelques cas, se prêter à la condensation. C'est ainsi que Crossley¹ a obtenu une triméthylldihydorrésorcine carboxéthylée de formule :



par l'action du méthylmalonate d'éthyle sodé sur l'oxyde de mésityle.

Les hydorrésorcines, substituées ou non, peuvent réagir suivant l'une ou l'autre des deux formes tautomères indiquées plus haut et les recherches de Claisen², de Wislicenus³ et de Knorr⁴ ont permis de mettre ces deux formes en évidence d'après l'attitude de ces composés en présence du perchlorure de fer et de la soude caustique.

La dihydorrésorcine de Merling décompose les carbonates et donne des sels cristallisables. Sa solution alcaline réduit le permanganate avec formation d'acide glutarique et d'anhydride carbonique :



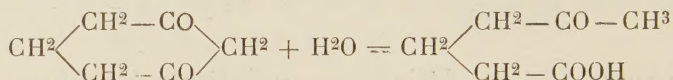
¹ *Chem. Soc.*, 138, 1901.

² *Ann. d. Chem.*, 291, 25.

³ *Ann. d. Chem.*, 291, 147.

⁴ *Ann. d. Chem.*, 293, 70.

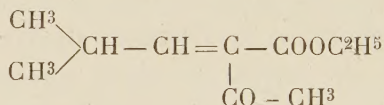
L'eau de baryte ouvre la chaîne et conduit à l'obtention d'acide acétylbutyrique :



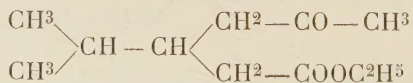
En outre, la dihydrorésorcine fixe deux atomes de brome ou une molécule d'acide chlorhydrique, ce qui montre l'existence d'une double liaison.

D'autre part, elle fonctionne à l'égard de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine et de l'acide cyanhydrique comme une dicétone¹.

Bien que la dihydrorésorcine et ses dérivés aient été l'objet de nombreux travaux, certains points, dans leur préparation même, n'ont pas été précisés. C'est ainsi que MM. Barbier et Grignard², dans le but d'obtenir l'isopropyldihydrorésorcine, en condensant l'isobutylidène-acétylacétate d'éthyle



avec le malonate d'éthyle, en présence de l'éthylate de potassium, conformément à la méthode suivie par Knœvenagel pour la préparation de la méthyldihydrorésorcine, ont obtenu, non pas la dihydrorésorcine attendue, mais un produit de condensation de formule $\text{C}^{17}\text{H}^{28}\text{O}^7$, qui perd à la distillation deux carboxéthyles, en engendrant l'acétylbutyrate d'éthyle β isopropylié :

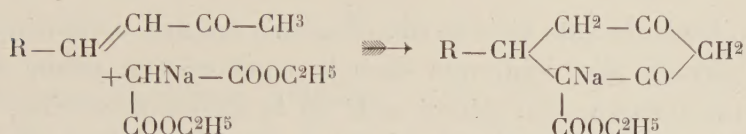


¹ Merling, *Ann. d. Chem.*, 278, 20.

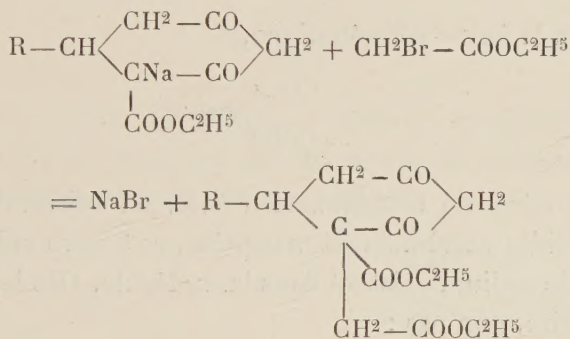
² *Comptes Rendus*, 126, 251.

Le présent travail, entrepris sur les conseils de M. le professeur Ph. Barbier, avait pour but la préparation d'acides tribasiques par la méthode suivante :

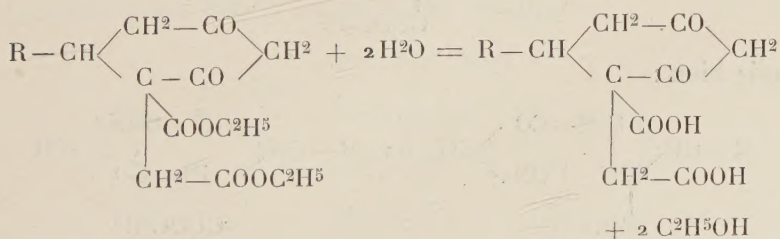
1° Obtention de dihydrorésorcines carboxéthylées par action du malonate d'éthyle sodé sur une cétone non saturée en $\alpha \beta$, ou un éther cétonique :



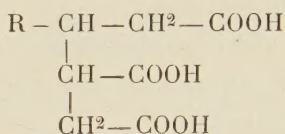
2° Action sur le dérivé sodé, ainsi obtenu, du bromacétate d'éthyle d'après :



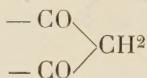
3° Saponification ménagée de l'éther dihydrorésorcylrique d'après :



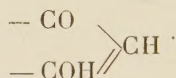
4° Ouverture de la chaîne cyclique par oxydation, puis élimination d'un CO² malonique et obtention de l'acide R butane-tricarbonique :



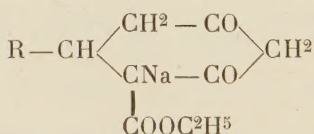
L'étude de cette série de réactions m'a montré, comme nous le verrons plus loin, que dans la condensation même qui donne naissance au dérivé sodé de la dihydrorésorcine, ce dernier affecte immédiatement, non pas la forme dicétonique,



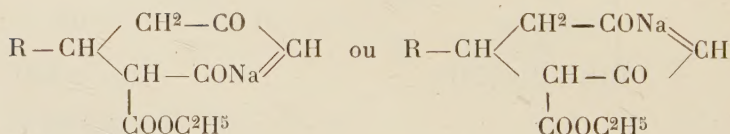
mais bien la forme céto-énolique,



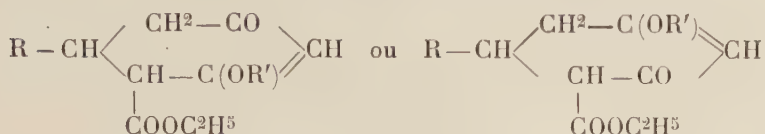
et l'hydrogène de cette fonction énol, en raison de ses propriétés acides extrêmement marquées, se trouve substitué par l'atome de sodium existant dans la molécule. Dès lors, celle-ci doit s'écrire, non pas :



mais bien :



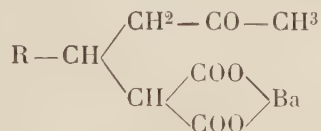
et par action d'un dérivé halogéné $R'-X$, elle donne naissance à un composé O substitué de formule :



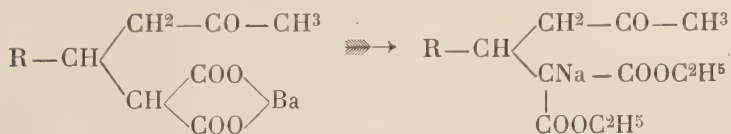
II

J'ai pensé tourner la difficulté :

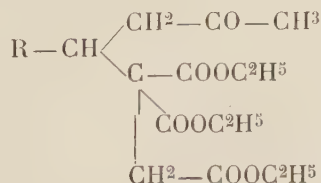
1° En hydrolysant par la baryte la dihydorrésorcine, de manière à obtenir le sel de baryum d'un acide bibasique



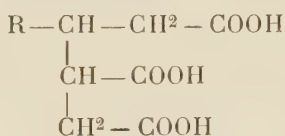
possédant un atome d'hydrogène mobile, susceptible, par conséquent, d'être remplacé par un atome de sodium, après mise en liberté et éthérification de l'acide :



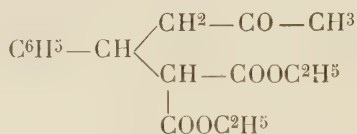
2° Le dérivé sodé de cet éther devait me conduire, par action du bromacétate d'éthyle au tri-éther cétonique



3° Que la saponification et l'oxydation auraient facilement transformé en acide R butane-tricarbonique :



L'étude de ces réactions m'a fourni des données intéressantes sur la forme des dihydrorésorcines-carboxéthylées, et m'a montré, en outre, que le sodium, en réagissant sur l'éther benzylacétonylmalonique



provoque la fermeture de la chaîne et conduit à l'obtention d'une dihydrorésorcine sodée



par élimination d'une molécule d'alcool, entre le groupement fonctionnel cétonique et le groupement éther sel, puis migration de l'atome de sodium.

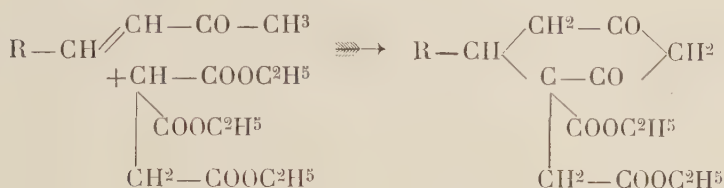
La réaction s'oriente donc comme précédemment.

III

J'ai étudié, dans un troisième chapitre, l'avantage que pouvait présenter l'intervention des phases 1 et 2 du plan primitif, en substituant directement le reste $-\text{CH}^2\text{COOC}^2\text{H}^5$ à

un hydrogène acide du malonate d'éthyle, avant d'effectuer la condensation avec la cétone non saturée.

J'ai obtenu ainsi, par action de l'éthane-tricarbonat d'éthyle et de la benzylidène acétone, en présence d'éthylate de potassium, une nouvelle dihydrorésorcine :



L'éther obtenu possède les caractères des dihydrorésorcines, mais la chaîne cyclique est douée de propriétés toutes spéciales, dues vraisemblablement à la présence dans la molécule d'un atome de carbone quaternaire et à la nature des substitutions qui l'affectent.

En particulier, j'ai constaté que cet éther résiste, en ce qui concerne l'ouverture de la chaîne, à l'hydrolyse barytique et à l'oxydation par le brome en liqueur alcaline.

IV

Mettant à profit les résultats obtenus dans le chapitre II, j'ai préparé, dans une quatrième partie, un éther malonique substitué, ne présentant pas l'aptitude à la cyclisation de l'éther cétonique précédent.

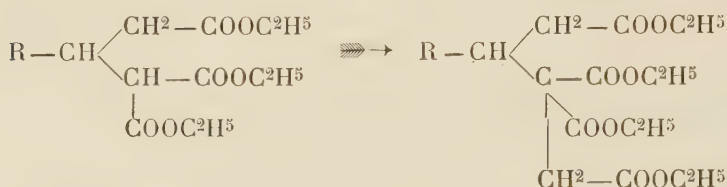
Pour cela, j'ai interverti les phases du plan primitif, en commençant par la dernière opération : oxydation de la dihydrorésorcine.

1° En traitant par le brome, en présence de soude caustique, une dihydrorésorcine, résultant de l'action du malonate

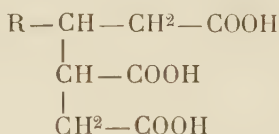
d'éthyle sodé sur une cétone non saturée en $\alpha \beta$, j'ai obtenu un acide R propane-tricarbonique :



2° Après éthérification, l'acide a été sodé, puis soumis à l'action du bromacétate d'éthyle :



3° Par saponification du tétraéther à l'aide de la baryte caustique, puis chauffage en présence d'acide chlorhydrique étendu, j'ai obtenu l'acide tribasique cherché :



Bien que les recherches sommairement indiquées dans les divisions I, II, III, de cet exposé théorique m'aient conduit à des résultats en partie inattendus, je crois intéressant de les décrire. Indépendamment des composés nouveaux que j'ai préparés, elles m'ont permis d'apporter une contribution à l'étude et à la connaissance des dihydrorésorcines et de leurs dérivés.

Dans les pages qui suivent, j'ai divisé ces recherches en

quatre chapitres, correspondant chacun aux divisions de l'exposé théorique ci-dessus, et qui sont :

CHAPITRE PREMIER. — *Mécanisme de la formation des dihydrorésorcines ; action du bromacétate d'éthyle sur leurs dérivés sodés.*

CHAPITRE II. — *Hydrolyse des dihydrorésorcines carboxéthylées ; action du sodium sur les éthers qui en dérivent.*

CHAPITRE III. — *Condensation de l'éthane tricarbonaté d'éthyle avec la benzylidène-acétone.*

CHAPITRE IV. — *Oxydation des dihydrorésorcines carboxéthyles ; synthèses d'acides polybasiques.*

Avant d'entrer dans le détail de ces opérations et d'exposer les résultats que j'ai obtenus, je tiens à adresser à M. le professeur Ph. Barbier l'expression de mes sentiments respectueux et reconnaissants pour les encouragements et les conseils qu'il m'a prodigués, et pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

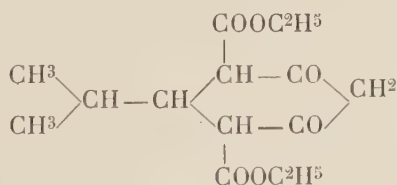
CHAPITRE PREMIER

MÉCANISME DE LA FORMATION DES DIHYDRORÉSOSCINES ACTION DU BROMACÉTATE D'ÉTHYLE SUR LEURS DÉRIVÉS SODÉS

A. — MÉCANISME DE LA FORMATION DES DIHYDRORÉSOSCINES

J'ai rappelé, dans les pages précédentes, l'intéressant travail de MM. Ph. Barbier et V. Grignard sur la condensation de l'isobutylidène-acétylacétate d'éthyle, avec le malonate d'éthyle, en présence d'éthylate de potassium.

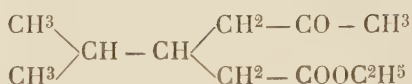
On sait que, au lieu d'obtenir l'isopropyldihydrorésorcine dicarboxéthylée



ces savants, en traitant par l'eau le produit de la réaction, ont recueilli un liquide à odeur éthérée qu'ils ont distillé sous pression ordinaire pour commencer et sous pression réduite à la fin de l'opération. Ils ont obtenu :

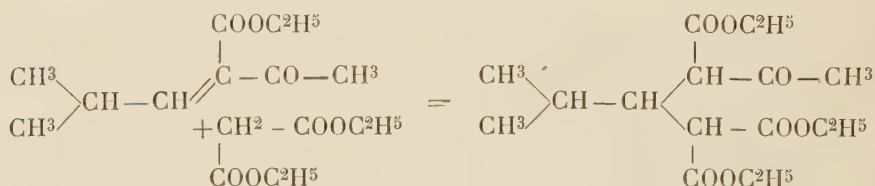
1° Un liquide incolore, mobile, à odeur éthérée, légèrement butyrique : c'est l'acétylbutyrate d'éthyle β -isopropylé, bouillant à 170°, sans décomposition.

Cet éther, de formule

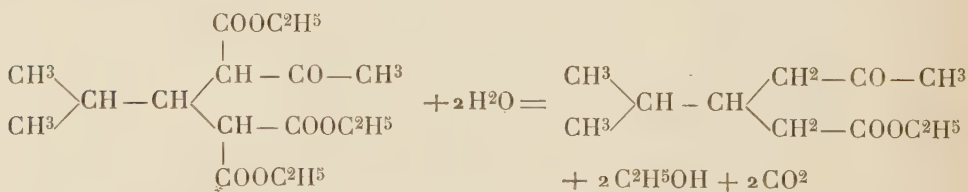


constitue le produit principal de la réaction.

2° Une partie liquide bouillant à 189°-191°, sous 10 millimètres, de formule C¹⁷H²⁸O⁷. Ce corps représente le produit immédiat de la condensation de l'isobutylidène-acétylacétate d'éthyle et du malonate d'éthyle, sous l'influence de l'éthylate de potassium suivant l'équation :



C'est lui qui, dans la réaction même, perd deux carboxéthyles et engendre l'acétylbutyrate d'éthyle β-isopropylé, bouillant à 170° et décrit, d'après :



Pour préciser les conditions expérimentales qui favorisent l'obtention de dihydrorésorcines, à l'exclusion d'éthers acétylbutyriques substitués, et établir le mécanisme de formation de ces dernières, j'ai repris la réaction de MM. Barbier et Grignard.

J'ai préparé, dans ce but, l'isobutylidène-acétylacétate

d'éthyle, par condensation de l'aldéhyde isobutylique avec l'acétylacétate d'éthyle.

Préparation de l'aldéhyde isobutylique. — L'aldéhyde isobutylique a été obtenue, d'après le procédé Fossek¹, par oxydation de l'alcool correspondant, à l'aide du mélange chromique.

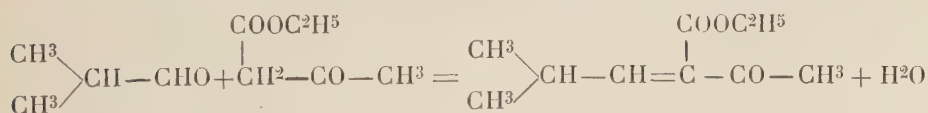
L'intéressante méthode de MM. Béhal et Sommelet², qui consiste, on le sait, à décomposer par l'acide oxalique sec des éthers oxydes d' α -glycols de forme $R^2 = COH - CH^2OX$, nous ayant paru convenir pour l'obtention d'aldéhydes, plus condensées en carbone.

J'ai amélioré légèrement les rendements, en disposant à l'extrémité de l'appareil, afin de diminuer les pertes, un poudrier contenant une solution concentrée de bisulfite de soude.

J'ai préparé également cette aldéhyde par dédoublement catalytique de l'alcool correspondant, en présence du cuivre réduit (procédé Sabatier, Senderens). Cette deuxième méthode, plus longue à mettre en œuvre, m'a fourni des rendements bien supérieurs.

J'ai utilisé pour la condensation avec l'éther acétylacétique le liquide passant de 60° à 65° (61° Fossek, 63° Brühl).

Condensation de l'aldéhyde isobutylique avec l'éther acétylacétique. — J'ai effectué cette condensation en présence de pipéridine, suivant la méthode indiquée par Knœvenagel³ :



¹ *Monatshefte*, 2, 614.

² *C. R.*, 138, 91.

³ *D. Chem. Ges.*, 31, 736.

L'isobutylidène-acétylacétate d'éthyle, obtenu, bout à 118°-122° sous 14 millimètres (Knœvenagel 118°-124° sous 12 millimètres).

Condensation de l'isobutylidène acétylacétate d'éthyle avec le malonate d'éthyle. — J'ai employé les quantités suivantes de réactifs :

	Grammes
Isobutylidène acétylacétate d'éthyle. . . .	65
Malonate d'éthyle	56,5
Potassium	13,7
Alcool absolu	200

A l'aide d'un entonnoir à robinet, le malonate d'éthyle est versé peu à peu dans l'éthylate de potassium. Le malonate potassé se précipite aussitôt en gros flocons blancs, sans dégagement de chaleur sensible.

J'ajoute alors, lentement, l'isobutylidène-acétylacétate d'éthyle; le malonate potassé se dissout peu à peu, tandis que le liquide se colore en jaune d'or.

Abandonné à la température du laboratoire, le mélange est encore liquide au bout de quarante-huit heures; au bout de soixante heures, il s'est formé une abondante cristallisation au sein du liquide; d'autre part, un échantillon du mélange, bien homogène, se prend en masse par évaporation de l'alcool dans un exsiccateur à vide.

Le volume du magma cristallin ne paraissant plus augmenter sensiblement, je traite par l'eau, ajoute HCl jusqu'à réaction acide à la tropéoline, sépare par filtration le chlorure de potassium déposé, et épuise à l'éther.

La solution éthérée, lavée et séchée, abandonne au bout de quelques heures une cristallisation de feuillets blancs, assez abondante.

Quand l'évaporation de l'éther est complète, je sépare par essorage les cristaux, du liquide qui les imprègne.

Examen des cristaux.— Ces cristaux sont solubles dans l'éther, la benzine et l'alcool. Traités par l'eau bouillante, ils fondent et se transforment en un produit huileux qui ne se solidifie ensuite que lentement par refroidissement.

Après purification par cristallisation dans l'alcool à 50 pour 100, ils fondent à 124°-125°, et présentent les caractères des dihydrorésorcines.

Examen du liquide.— Le liquide, soumis à la distillation, sous pression normale pour commencer, bout à 170° pour la majeure partie. D'odeur éthérée, légèrement butyrique, c'est l'acétylbutyrate d'éthyle β -isopropylé obtenu par MM. Barbier et Grignard.

En continuant la distillation dans le vide, sous 14 millimètres, le produit restant dans le ballon se décompose avec dégagement gazeux et goudronnement, comparables aux résultats obtenus en soumettant les cristaux à la distillation.

Ainsi le fait d'avoir laissé la condensation s'effectuer pendant soixante heures nous a conduit à l'obtention d'un mélange d'acétylbutyrate β -isopropylé et d'isopropyldihydrorésorcine.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE. — Pour déterminer l'influence du temps, j'effectue une deuxième condensation, en opérant sur une molécule d'isobutylidène acétylacétate d'éthyle, mais avec les mêmes quantités relatives de réactifs, et j'examine les produits obtenus au bout d'un jour (vingt-quatre heures) et de trois jours de contact.

Pour cela, au bout de vingt-quatre heures, le mélange est divisé en deux parties A et B, de volume à peu près égal.

B est laissé en réaction dans les mêmes conditions que précédemment.

A est traité par l'eau, neutralisé à l'aide d'HCl, puis agité avec de l'éther. La solution éthérée, après lavage et dessiccation, est également partagée en deux portions *a* et *a'*.

a est distillé, d'abord à la pression ordinaire, puis sous pression réduite. Je constate, pendant la première partie de cette distillation (sous pression normale), un dégagement d'acide carbonique, et il passe de 171 à 180°, 40 grammes d'un liquide présentant les caractères de l'acétylbutyrate d'éthyle β -isopropylé. Soit un rendement de 83 pour 100. En continuant la distillation sous 12 millimètres de pression, le produit se décompose, goudronne, et il passe entre 150 et 200°, sans point fixe, quelques centimètres cubes d'un liquide renfermant vraisemblablement le produit brut de la condensation.

La deuxième portion *a'* de la solution éthérée, abandonnée à l'évaporation, laisse déposer une petite quantité (1 gramme environ) de cristaux blancs fusibles à 122° et présentant les caractères des dihydrorésorcines.

Le liquide séparé de ces cristaux, distillé comme la portion *a*, fournit 42 grammes de produit bouillant à 170° et une petite quantité de goudrons difficiles à distiller.

On sépare donc par l'évaporation préalable de l'éther la petite quantité de dihydrorésorcine qui a pris naissance.

Quant à l'autre moitié du mélange initial laissé en réaction B, il est, au bout de trois jours, pris en une masse solide; le ballon peut être retourné sans que son contenu s'en écoule. Je le traite par l'eau et ajoute la quantité calculée d'acide chlorhydrique pour saturer la potasse; il se dépose, dans ces conditions, une huile jaune qui cristallise assez rapidement.

Le tout est épuisé à l'éther, puis divisé en deux portions égales *b* et *b'*.

La portion *b* se prend en masse presque solide en chassant l'éther au bain-marie. Les cristaux, séparés par essorage, pré-

sentent après purification les caractères de l'isopropyldihydro-résorcine dicarboxéthyle.

Le liquide qui les imprégnait donne à la distillation 15 grammes à peine d'acétylbutyrate β -isopropylé bouillant à 170°; il reste dans le ballon de distillation une petite quantité de goudrons non distillables.

La portion *b'* est évaporée à l'air libre, puis au vide; elle fournit 22 grammes de dihydrorésorcine; le liquide qui accompagne les cristaux fournit 10 grammes de produit bouillant de 165 à 195°. Au-dessus et dans le vide, le produit goudronne.

Les résultats fournis par cette deuxième expérience sont résumés dans le tableau suivant :

		Grammes
A	<i>a</i>	Acétylbutyrate. 40
		Produit de condensation 1
		Résidu non distillé »
	<i>a'</i>	Dihydrorésorcine 1
		Acétylbutyrate. 42
		Résidu non distillé »
B	<i>b</i>	Dihydrorésorcine. 17
		Acétylbutyrate. 14
		Résidu non distillé »
	<i>b'</i>	Dihydrorésorcine. 22
		Acétylbutyrate. 10
		Résidu non distillé »

Ainsi, en diminuant la durée de la réaction, la proportion d'éther acétylbutyrique atteint 83 pour 100 de la théorie; en prolongeant, au contraire, la durée de la réaction, la quantité d'éther dihydrorésorcyclique s'élève aux dépens de l'acétylbutyrate dont la proportion n'est plus que de 20 à 25 pour 100.

En outre, en abandonnant, avant de distiller, la solution

éthérée à la cristallisation, on sépare la dihydrorésorcine qui a pris naissance.

TROISIÈME EXPÉRIENCE. — J'effectue une troisième condensation en diminuant la durée de contact.

Le mélange des réactifs, contenant 140 grammes d'isobutylidène acétylacétate d'éthyle, traité au bout de vingt heures par l'eau et l'acide chlorhydrique, fournit après distillation et rectification les résultats suivants :

1° une portion intermédiaire peu abondante, bouillant de 100 à 165°, sous pression ordinaire ;

2° 105 grammes d'acétylbutyrate d'éthyle β -isopropylé bouillant à 170° ;

3° 30 grammes de produit brut de condensation, bouillant de 185 à 190°, sous 12 millimètres.

QUATRIÈME EXPÉRIENCE. — Dans une quatrième expérience, enfin, j'ai cherché à obtenir exclusivement la dihydrorésorcine. Pour cela, les réactifs ont été laissés en contact pendant quatre jours.

Le produit de la réaction, complètement pris en masse, a été essoré ; le liquide séparé, chauffé pour en chasser l'alcool, a laissé déposer une nouvelle quantité de sel de potassium qui a été réuni au précédent.

En décomposant par l'eau chlorhydrique, j'ai obtenu une huile qui se prend rapidement en une masse amorphe, fusible, après purification, à 124-125°, et présentant les caractères des dihydrorésorcines.

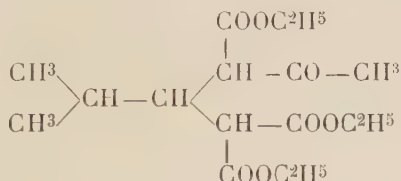
CONCLUSIONS. — Il résulte de ces expériences que l'acétylbutyrate d'éthyle β -isopropylé est un terme intermédiaire dans la préparation de l'isopropyldihydrorésorcine dicarboxéthyle.

Pour l'obtenir, il faut laisser les réactifs en présence pendant un temps insuffisant pour qu'il apparaisse des cristaux dans le mélange (vingt heures environ avec une température de 15 à 18°).

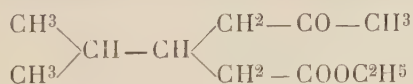
Pour obtenir, au contraire, la dihydrorésorcine, il faut laisser les réactifs en présence jusqu'à ce que les cristaux n'augmentent plus. Il faut trois jours au moins à cette même température pour obtenir une prise en masse totale.

Ces résultats mettent en lumière le mécanisme de formation de cette dihydrorésorcine.

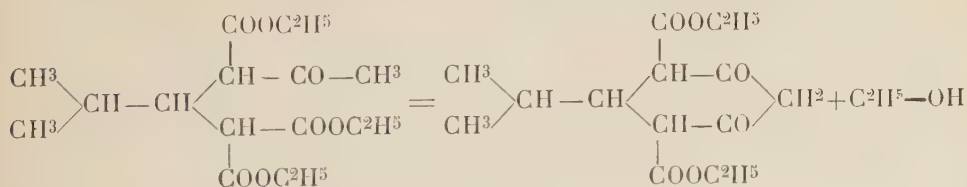
Dans une première phase, l'isobutyridène-acétylacétate d'éthyle, réagissant sur le malonate d'éthyle potassé, donne naissance au produit brut de condensation obtenu par MM. Barbier et Grignard, de formule :



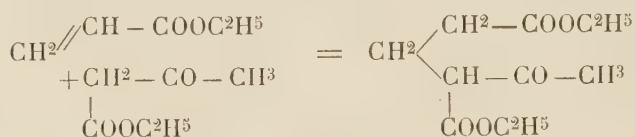
que la distillation transforme en acétylbutyrate β -isopropylé :



Puis, dans une seconde phase, sous l'action du potassium, il s'élimine une molécule d'alcool entre les groupements fonctionnels cétone et éther sel en position 1-6 et la chaîne se ferme :



Il convient, d'ailleurs, de rapprocher ce mécanisme de formation de la réaction qui se produit quand on opère avec un éther sel non saturé dont le carbone du chaînon CH^2 voisin de la double liaison ne possède pas de substitution. On sait, notamment, que la condensation entre l'acrylate d'éthyle et l'éther acétylacétique sodé ne conduit pas à une hydrorésorcine, mais s'arrête à la formation d'un éther α -acétylglutarique :



L'isopropyldihydrorésorcine dicarboxéthyle, ainsi préparée, est fort peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude; elle se dissout aisément dans l'alcool, l'acétone, l'éther, la benzine, surtout à chaud, mais demeure à peu près insoluble dans la ligroïne.

Elle est très soluble dans la soude caustique et le carbonate de soude à 10 pour 100.

Le chlorure ferrique, réagissant sur le produit en solution hydroalcoolique, donne à froid une coloration brune, et à chaud une coloration brun rouge intense.

Purifiée par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'eau à 50 pour 100, l'isopropyldihydrorésorcine dicarboxéthyle se présente sous forme d'un solide blanc cristallisé, fusible à 125° , donnant à l'analyse les chiffres suivants :

	I	II	III
Substance	0,1208	0,2500	0,2500
CO^2	0,2686	0,5502	0,5510
H^2O	0,0836	0,1726	0,1722

d'où en centièmes :

	Trouvé		
	I	II	III
C	60,64	60,03	60,11
H	7,68	7,67	7,65
			Calculé pour C ¹² H ¹² O ⁶
C.			60,40
H			7,38

Détermination du poids moléculaire. — Cette détermination a été faite en recherchant la quantité de soude caustique nécessaire à la neutralisation de la molécule.

J'ai opéré avec une liqueur de soude normale, en solution hydroalcoolique, en prenant la phtaléine du phénol comme indicateur coloré :

Substance . . . 2 gr. 6798
Soude normale. . 9 cc. 1 (correspondant à 3 gr. 64).

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²² O ⁶
NaOH	13,58	13,46

Dioxime. — Les réactifs suivants

	Grammes
Isopropyldihydrorésorcine dicarboxéthyle . .	5
Chlorhydrate d'hydroxylamine	2,5
Carbonate de soude	2,5

en solution hydro-alcoolique, ont été chauffés pendant trois heures au réfrigérant ascendant et au bain-marie; il s'est formé une masse goudronneuse dont il n'a pas été possible de tirer un produit cristallisé.

L'opération a été reprise en laissant les réactifs en contact, à la température du laboratoire pendant vingt-quatre heures. Après épuisement à l'éther et évaporation du solvant, j'ai

obtenu une très faible quantité de cristaux, fondant à 155°, après plusieurs cristallisations dans un mélange hydroalcoolique.

Analyse :

Substance.	0 gr. 2536
Volume d'Az.	19 cc. 3
Température.	15 degrés
Pression	745

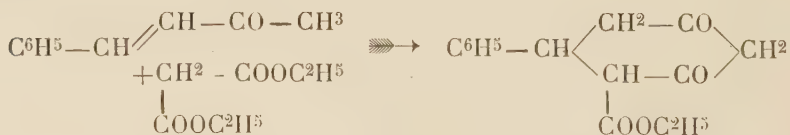
d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ²⁴ O ⁶ Az ²
Az	8,64	8,53

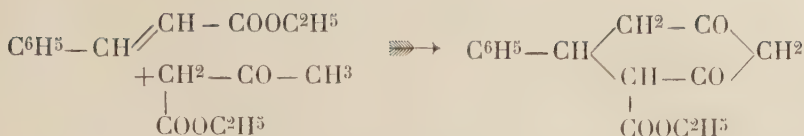
B. — ACTION DU BROMACÉTATE D'ÉTHYLE SUR LES DÉRIVÉS SODÉS DES DIHYDRORÉSORCINES

Pour étudier l'action du bromacétate d'éthyle sur les dérivés sodés des dihydrorésorcines, je me suis adressé à un composé plus simple, possédant seulement une substitution carboxéthyle et de préparation plus commode; la phényldihydro-résorcine carboxéthyle.

Préparation du dérivé sodé de la phényldihydro-résorcine carboxéthyle. — Cette dihydrorésorcine a été préparée par action de la benzylidène-acétone sur le malonate d'éthyle sodé :



Elle pouvait être obtenue également par action du cinnamate d'éthyle sur l'acétylacétate d'éthyle sodé :



mais la condensation de l'acétylacétate d'éthyle avec les éthers sels non saturés est moins complète que celle du malonate avec les cétones non saturées; on n'obtient jamais la neutralité du mélange et il reste toujours en présence une partie des réactifs non transformés ¹.

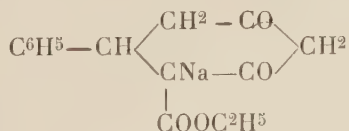
La benzylidène-acétone nécessaire a été préparée par condensation de benzaldéhyde et d'acétone en présence de soude caustique, d'après la méthode habituelle.

Je suis arrivé à obtenir un produit très pur, après avoir purifié le composé une première fois par distillation, en lavant les cristaux à l'éther de pétrole léger; ils sont alors à peu près incolores et fondent nettement à 42° (41°-42° d'après Beilstein).

La condensation de la benzylidène-acétone et du malonate a été effectuée suivant les indications de Vorlaender ², non plus en présence d'éthylate de potassium, mais en présence d'éthylate de sodium, plus facilement maniable.

Action du bromacétate d'éthyle sur le dérivé sodé. —

Sans isoler le dérivé sodé de la phényldihydrorésorcine ainsi préparée :



j'ai ajouté la quantité théorique de bromacétate d'éthyle et j'ai

¹ Vorlaender, *Ann. d. Chem.*, 294, 273.

² *D. Chem. Ges.*, 27 (2) 2053.

chauffé le tout, dans un autoclave en bronze, vers 80°-90° pendant cinq à six heures.

Le produit de la réaction, coloré en jaune brun, a été décomposé par HCl dilué et épuisé à l'éther.

La solution éthérée abandonne, par évaporation, une huile jaune rouge, épaisse, peu soluble dans l'alcool et dans l'eau, et qui refuse de cristalliser.

Ce produit a été placé dans le vide, jusqu'à cessation de perte de poids et analysé :

	Grammes
Substance	0,3572
CO ²	0,8738
H ² O	0,2106

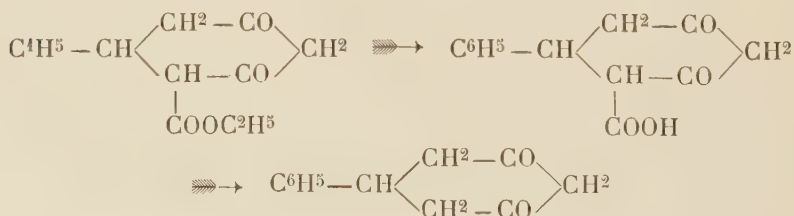
d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ²² O ⁶
C	66,71	65,90
H	6,54	6,35

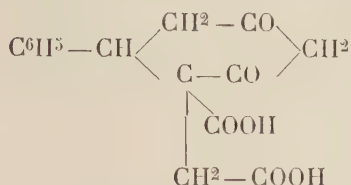
Cet éther donne avec le perchlorure de fer une coloration verte ; il est sans action sur les alcalis carbonatés ; la potasse caustique le dissout avec échauffement.

Action de la potasse caustique sur le composé C¹⁹H²²O⁶.

— Par action de la potasse caustique à 10 pour 100, l'éther a été saponifié ; après neutralisation par HCl, j'ai séparé avec de grandes difficultés un mélange d'éther phénylhydrosorcylique, d'acide libre et de phényldihydrosorcyne, résultant de la dégradation progressive de la molécule :

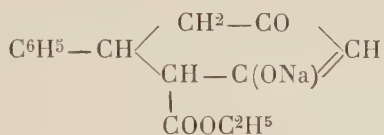


L'absence parmi les produits de saponification de dihydro-résorcine :

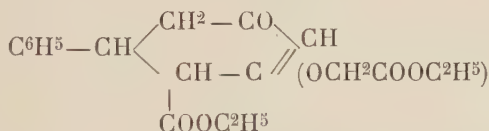


montre que le bromacétate d'éthyle ne s'est pas fixé sur l'atome de carbone déjà substitué par le groupement ($-\text{COO C}^2 \text{H}^5$). Dans ce cas, en effet, on aurait retrouvé, au moins partiellement, le diacide ci-dessus.

On doit donc admettre que le dérivé sodé de la phényldihydro-résorcine carboxéthylée affecte la forme enolique :



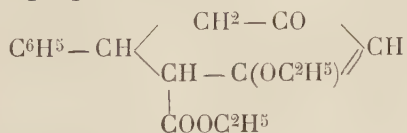
donnant, par action du bromacétate d'éthyle, l'éther :



instable vis-à-vis des alcalis, et régénérant, sous l'action de la potasse, la phényldihydro-résorcine carboxéthyle.

Dans le but d'élucider la réaction, j'ai fait réagir l'iodure d'éthyle sur le dérivé sodé de la phényldihydro-résorcine carboxéthyle.

J'ai obtenu, dans ces conditions, un liquide de consistance huileuse, bouillant à 245° - 250° sous 15-18 millimètres, en se décomposant, et qui présente les caractères de l'éther :



obtenu par Vorlaender ¹ (bout à 250°-260° sous 20 millimètres).

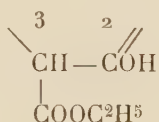
Cet éther a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	Grammes
Substance	0,2254
CO ₂	0,5918
H ₂ O	0,1452

d'où en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ²⁰ O ⁴
C	71,60	70,82
H	7,16	6,94

Il résulte donc de ces expériences que le sel de sodium de la phényldihydrorésorcine carboxéthyle affecte la forme enolique au fur et à mesure de sa formation et que l'atome de sodium émigre du carbone 3 sur le carbone 2.



Au résumé dans ce chapitre I :

1° J'ai montré quel était le mécanisme de la formation de l'isopropyldihydrorésorcine et indiqué les conditions à réaliser pour préparer ce corps, à l'exclusion d'éther acétylbutyrique. J'ai indiqué les principales propriétés de ce composé nouveau et préparé sa dioxime ;

2° J'ai apporté une preuve de plus à l'appui de la forme enolique de la phényldihydrorésorcine carboxéthyle et montré que son dérivé sodé prend naissance sous cette forme, au fur et à mesure de sa préparation.

¹ *Ann. d. Chem.*, 294, 277.

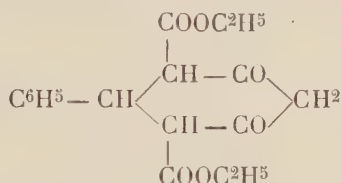
CHAPITRE II

HYDROLYSE DES DIHYDRORÉSORCINES CARBOXÉTHYLÉES

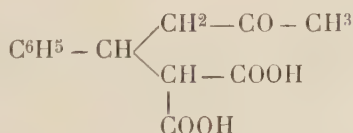
ACTION DU SODIUM SUR LES ÉTHERS QUI EN DÉRIVENT

A. — HYDROLYSE DES DIHYDRORÉSORCINES CARBOXÉTHYLÉES

En chauffant la phényldihydrorésorcine dicarboxéthyle :



avec de l'eau de baryte, Stollé ¹ a obtenu l'acide acétonylbenzylmalonique :



sous forme d'une masse dure et amorphe fusible vers 113°-114°, avec départ d'acide carbonique.

Ce départ de gaz s'observe déjà à 100°, aussi les chiffres

¹ *Action de l'acétylacétate d'éthyle sodé sur le benzylidène-malonate d'éthyle*, thèse doct. Bonn, p. 33 et suivantes, 1893.

ajouté la dihydrorésorcine et chauffé le mélange au bain de chlorure de calcium pendant six heures. Il s'est formé un précipité blanc, volumineux, mélange de sels organiques de baryum et de carbonate de baryte.

Ce précipité, essoré, a été lavé à l'eau bouillante plusieurs fois, puis décomposé par HCl. Il se dégage une faible quantité de CO². En agitant avec de l'éther la solution chlorhydrique, j'ai recueilli, par évaporation du solvant, un produit brut fusible vers 50°.

Après cristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool, le produit se présente en aiguilles blanches fondant à 55°.

Séchés dans le vide, en présence d'acide sulfurique, les cristaux s'effleurissent, fondent à 78° et donnent à l'analyse les chiffres suivants :

	I	II	III	IV
Substance . . .	0,2500	0,2500	0,2000	0,1660
CO ²	0,6418	0,6422	0,5136	0,4262
H ² O	0,2070	0,2081	0,1664	0,1374

d'où, en centièmes :

	Trouvé				Calculé pour C ⁹ H ¹⁴ O ²
	I	II	III	IV	—
C	70,01	70,05	70,04	70,02	70,10
H	9,20	9,24	9,24	9,19	9,10

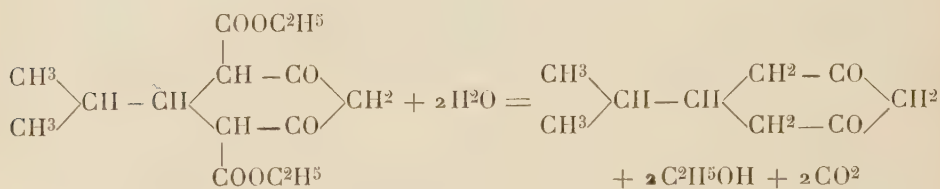
Dosage de l'eau (par dessiccation au vide, en présence d'acide sulfurique). — L'opération, assez longue, exige une semaine pour obtenir un poids constant :

	Grammes
Substance	0,2387
Perte de poids	0,0265

d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁴ O ² , H ² O
H ² O	11,10	10,46

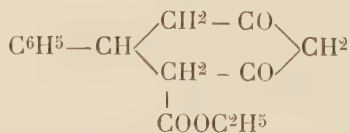
Il résulte de ces déterminations que, dans les conditions réalisées, l'hydrolyse barytique a provoqué non pas l'ouverture de la chaîne fermée, mais la saponification des deux groupements fonctionnels éthers, puis l'élimination de deux molécules de gaz carbonique, d'après l'équation :



Le corps obtenu est identique à celui préparé par Crossley¹ en hydrolysant, par la potasse alcoolique, l'isopropyldihydro-résorcylate d'éthyle.

D'ailleurs, la perte de CO^2 et d'alcool, à partir du composé primitif, se réalise très aisément sans qu'il soit nécessaire de mettre en œuvre la potasse ou la baryte. J'ai obtenu cette transformation en chauffant à l'ébullition et au réfrigérant ascendant, pendant une heure, la dihydrorésorcine en solution alcoolique.

Hydrolyse barytique de la phényldihydorésorcine carboxéthyle :



Les premières expériences tentées m'ayant conduit à de mauvais rendements, j'ai déterminé par des essais comparatifs quelles étaient les conditions les plus favorables :

¹ Chem. Soc., 81, 675.

1° Réactifs :

Dihydrorésorcine.	20 grammes
Baryte cristallisée.	50 —
Eau	400 —
Durée de chauffage	6 heures
Température (bain de NaCl)	105°-105°

Le sel de baryum insoluble, après décomposition par HCl et épuisement à l'éther, a donné 3 grammes d'un produit huileux qui cristallise peu à peu en masse très dure fusible à 113°-114° avec perte de CO² ; c'est l'acide acétonylbenzylmalonique.

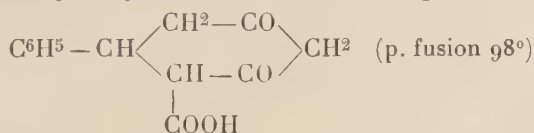
Les eaux mères épuisées à l'éther fournissent un résidu important fusible à 136°-138°. C'est de l'hydrorésorcine carbo-xéthyle non transformée (p. fus., 143°).

2° Mêmes quantités de réactifs :

Durée de chauffage	7 heures
Température	105°-106°

Cette opération a donné :

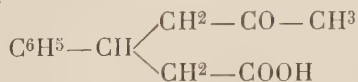
8 grammes d'acide acétonylbenzylmalonique fondant à 113°-114° et un résidu cristallisé fondant à 95° avec perte de CO² ; c'est de la phényldihydrorésorcine carbonique :



3° Réactifs, mêmes quantités que précédemment :

Température	105°-106°
Durée	9 heures

Cet essai a donné presque exclusivement de l'acide phényl-acétylbutyrique :



fusible à 83°, au lieu de 84 (Vorlaender et Knöstch).

Il semble donc que, dans cette dernière opération surtout, l'action hydrolysante de la baryte ait été poussée trop loin ; dans les essais suivants, j'ai donc diminué progressivement la quantité de baryte mise en œuvre.

4° Réactifs :

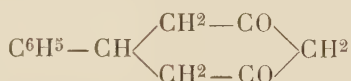
Dihydrorésorcine	20 grammes
Baryte	45 —
Eau	400 —
Durée	5-6 heures
Température	106°

obtenu : 8 grammes d'acide acétonylbenzylmalonique.

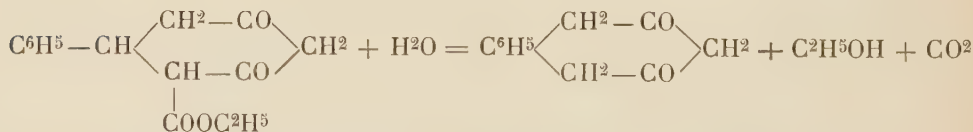
5° Réactifs :

Dihydrorésorcine.	20 grammes
Baryte	40 —
Eau	400 —
Durée	comme précédemment
Température	—

obtenu : 2 grammes d'acide acétonylbenzylmalonique et une quantité importante d'un corps blanc qui se colore en rouge vers 150° et fond à 180°. C'est de la phényldihydrorésorcine



(fusible à 184-185°-Michael) résultant de la réaction suivante :

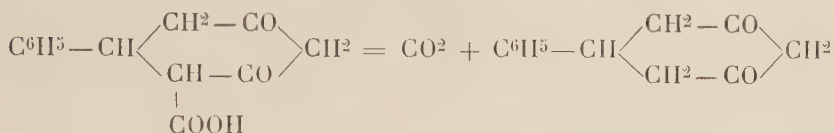


6° Même opération que précédemment, en employant 32 grammes de baryte seulement.

J'ai obtenu presque exclusivement un produit fondant sans netteté vers 100° avec perte de CO².

Quand le dégagement gazeux a cessé, le corps se solidifie de nouveau, puis fond à 183°, après s'être coloré en rouge vers 150°-160°.

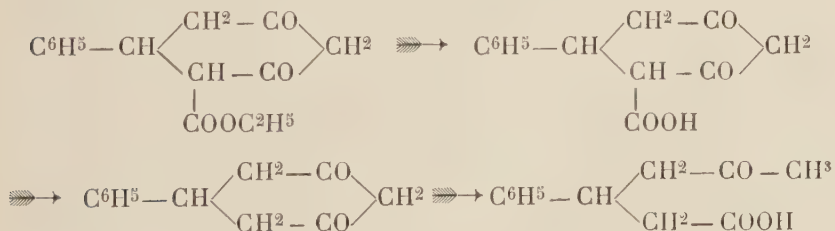
Ce sont là les caractères de la phényldihydorésorcine carbonique (p. fusion 98°), qui par chauffage se transforme en phényldihydorésorcine, avec départ de CO² d'après :



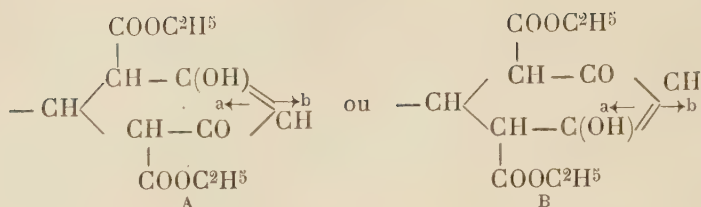
Conclusions. — Ainsi, bien que ces expériences n'aient pas donné de résultats d'une netteté parfaite, on remarque cependant que la réaction qui conduit à l'acide benzylacétonylmalonique n'est pas la seule qui se passe.

Dans les meilleures conditions (exp. n^{os} 2 et 4), j'ai obtenu pour 20 grammes de dihydorésorcine carboxéthyle 8 grammes à peine d'acide bibasique au lieu de 19,2 théoriquement, soit un rendement de 41 pour 100.

D'autre part, en diminuant la proportion de baryte mise en œuvre, j'ai obtenu des produits de dégradation de la molécule de moins en moins avancés et le schéma suivant peut résumer, pour une bonne part, le processus de l'hydratation :

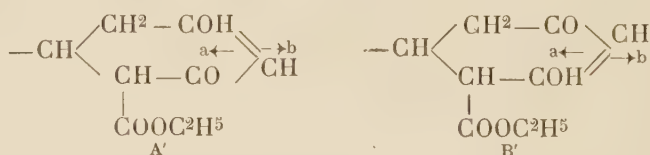


A regarder les choses de près, on constate que les formules de ces dihydorésorcines ne sont pas symétriques, puisqu'elles réagissent le plus souvent, suivant la forme enolique :



Il en résulte que, par rapport à la ligne de rupture *ab*, la partie supérieure de la molécule A se comporte à l'hydrolyse barytique comme un composé malonique ; la partie inférieure, comme un composé acétylacétique, beaucoup moins stable, comme on sait.

Cette remarque présente peu d'intérêt pour les dihydrorésorcines dicarboxéthylées, où les deux formes tautomères A et B, superposables, se confondent et ne peuvent donner naissance qu'au même produit d'hydrolyse ; il n'en est pas de même pour les composés possédant une seule substitution carboxéthyle, qui fourniront à l'hydrolyse soit un éther de forme acétylacétique, correspondant



au schéma A', soit un éther de forme malonique, correspondant au schéma B'.

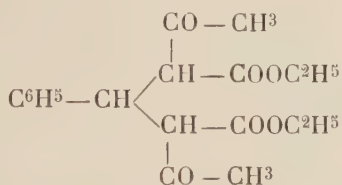
C'est vraisemblablement sous la forme A' que réagit la phényldihydrorésorcinecarboxéthyle ; ou tout au moins, on peut admettre que, dans un poids donné de substance, les formes A' et B' existent toutes deux en proportions variables.

Pour vérifier cette hypothèse, qui explique la faiblesse des rendements obtenus dans l'hydrolyse de la phényldihydro-

résorcine carboxéthyle, j'ai traité par la baryte de semblable manière la phényldihydorésorcine dicarboxéthyle.

Ce dernier composé a été obtenu par condensation du benzylidène-malonate d'éthyle, avec l'acétylacétate d'éthyle, en présence d'éthylate de sodium, plutôt qu'avec la malonate d'éthyle et le benzylidène-acétylacétate d'éthyle, comme l'a préparé Vieth ¹.

De la sorte, on n'a pas à se préoccuper de la formation du benzylidènebisacétylacétate d'éthyle



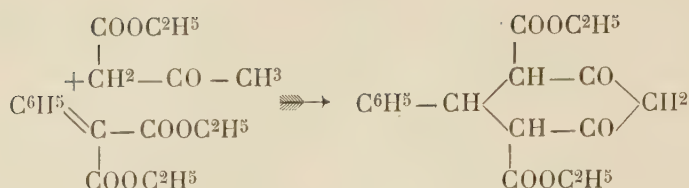
qui accompagne toujours le benzylidèneacétylacétate dans sa préparation.

Préparation du benzylidènemalonate d'éthyle. — Cet éther a été préparé par condensation directe de benzaldéhyde et de malonate d'éthyle, en présence de pipéridine d'après la méthode de Knœvenagel.

Le produit brut, rectifié dans le vide, bout à 188°-190° sous 15 millimètres. En outre, je l'ai purifié de façon complète par lavage à l'éther de pétrole ; l'huile incristallisable qui souillait les cristaux a été ainsi éliminée.

Condensation de l'éther acétylacétique avec le benzylidène malonate d'éthyle. —¹ Cette opération a été effectuée en présence d'éthylate de sodium, d'après l'équation suivante :

¹ Inaugural Dissertation, Heidelberg, 1893.

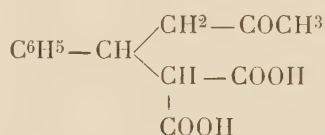


conformément aux indications de Knœvenagel.

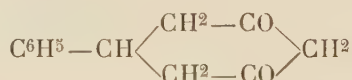
L'hydrorésorcine obtenue fond après purification à 156° (156 Knœvenagel ¹).

Hydrolyse barytique de la phényldihydrorésorcine dicarboxéthyle. — L'opération a été conduite dans les mêmes conditions que précédemment.

J'ai obtenu par évaporation de la partie étherée une quantité abondante d'un corps amorphe, à peine coloré en jaune, fusible à 116°. C'est l'acide acétonylbenzylmalonique :



isolé en petite quantité seulement par l'hydrolyse de la phényldihydrorésorcine carboxéthyle ; il s'est formé également un peu de phényldihydrorésorcine



fusible à 182°. Ce corps se retrouve à l'état de sel de baryum, partie dans le précipité, partie dans les eaux mères.

Une seconde expérience effectuée non plus sur la phényldihydrorésorcine dicarboxéthyle libre, mais sur son sel de sodium, constituant le produit brut de la condensation, m'a

¹ D. Chem. Ges., 27, II, 2337.

fourni le sel de baryum de l'acide cherché avec un rendement de 90 pour 100.

Les conditions réalisées ont été les suivantes :

Réactifs :

	Grammes
Sel de sodium de la dihydrorésorcine . . .	50
Baryte cristallisée	125
Eau.	1.000

Ainsi, les prévisions énoncées plus haut se sont trouvées pleinement vérifiées, et l'hydrolyse du dérivé phényl dicarboxéthyle m'a conduit à des rendements très satisfaisants.

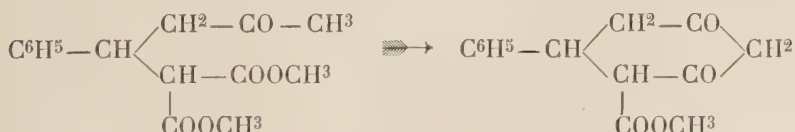
Ce fait justifie donc l'hypothèse émise pour expliquer la faiblesse des rendements dans le cas d'une dihydrorésorcine possédant une seule substitution carboxéthyle.

B. — ACTION DU SODIUM SUR LES DÉRIVÉS D'HYDROLYSE

Ethérification de l'acide benzylacétonylmalonique. — L'éthérification a été conduite d'après les indications de Stollé, en présence d'acide chlorhydrique. J'ai employé l'alcool méthylique.

L'éther obtenu bout à 204-205° sous 10 millimètres. Il cristallise par refroidissement en cristaux fusibles à 60°.

Il est accompagné d'un peu de la phényldihydrorésorcine correspondante qui a pris naissance pendant l'éthérification, aux dépens du di-éther, vraisemblablement sous l'action de l'acide chlorhydrique, d'après :



L'éther benzylacétonylmalonique a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	I	II
Substance	0,3357	0,3635
CO ²	0,7852	0,8641
H ² O	0,1993	0,2158

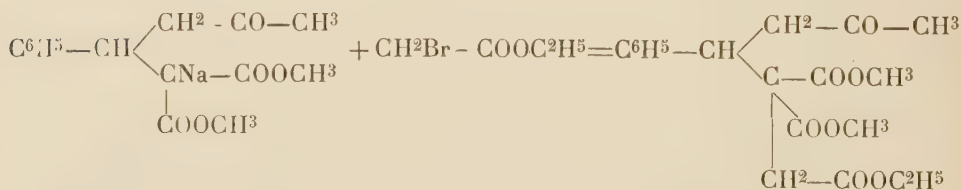
d'où, en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ¹⁵ H ¹⁸ O ⁵
	I	II	—
C	63,78	64,83	64,74
H	6,59	6,59	6,47

Un deuxième essai d'éthérification effectué à partir du sel de baryum de l'acide (produit brut de l'hydrolyse barytique), m'a conduit à un rendement de 68 pour 100.

Il faut avoir soin, pendant l'éthérification, de ne pas laisser la température s'élever au-dessus de 30 à 35°, et de ne pas prolonger au delà de quatre à cinq heures le contact des réactifs après saturation.

Action du bromacétate d'éthyle sur le dérivé sodé de l'acétonylbenzylmalonate de méthyle :



Réactifs :

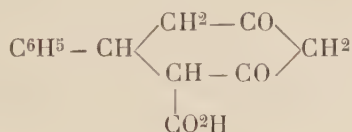
	Grammes
Ether.	10
Sodium	1
Alcool absolu	20
Bromacétate	3

L'éther benzylacétonylmalonique est versé en une seule fois dans l'éthylate, en solution alcoolique; il se précipite bientôt un corps blanc, pulvérulent, probablement le dérivé sodé.

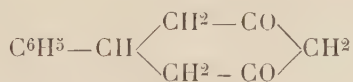
Après un repos de quelques minutes, le bromacétate est ajouté au mélange, et le tout chauffé au bain-marie bouillant, et au réfrigérant à reflux, pendant deux heures et demie environ.

Après avoir chassé l'alcool en excès, le bromure de sodium est dissous dans la quantité d'eau juste nécessaire; la liqueur est acidulée légèrement par l'acide chlorhydrique et épuisée à l'éther. L'évaporation de ce solvant laisse un résidu légèrement coloré en jaune, sirupeux, qui abandonne, par refroidissement, quelques cristaux fondant vers 150°-160°.

Le liquide, séparé par essorage, a été saponifié par la potasse alcoolique. Cette opération a donné presque exclusivement, à côté de composés huileux, de la phényldihydrorésorcine carbonique :



fusible à 98°, avec perte de CO²; et de la phényldihydrorésorcine :



fusible à 184°, après s'être colorée en rouge.

Il semble donc que l'éthylate de sodium ait transformé l'éther cétonique en dihydrorésorcine carboxéthyle, que la potasse a ensuite saponifiée à la manière habituelle.

Pour préciser ce fait, j'ai cherché quelle était l'action de l'éthylate de sodium en solution alcoolique sur l'éther acétonylbenzylmalonique. .

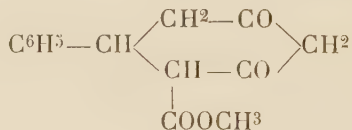
On sait que Vorlaender et Knötsch ¹ ont transformé l'éther β -phényl γ acétylbutyrique en phényldihydrorésorcine par action de l'éthylate de sodium, *débarrassé d'alcool*, en suspension dans l'éther.

Action de l'éthylate de sodium sur l'acétonylbenzylmalonate de méthyle. — A 10 grammes d'éther acétonylbenzylmalonique en solution dans l'alcool, j'ai ajouté la quantité théorique de sodium, également en solution alcoolique, pour obtenir le dérivé sodé.

Le mélange s'est coloré en jaune brun, s'est échauffé et a laissé déposer, au bout de quinze minutes environ, un composé cristallin. J'ai chauffé quatre heures au bain-marie, à 100°.

Au bout de ce temps, le produit de la réaction a été traité à la manière habituelle et examiné.

Il est constitué, en partie, par l'éther méthylique de la phényldihydrorésorcine carbonique :



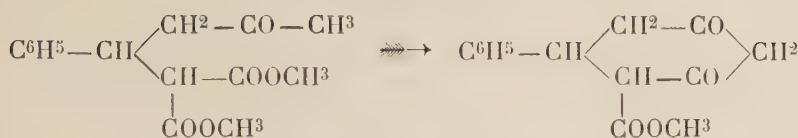
et fond après purification par l'alcool méthylique, dilué, à 160°, au lieu de 162° ².

Il reste environ 4 à 5 grammes d'éther primitif non transformé.

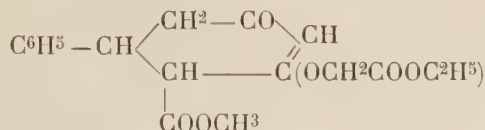
Conclusion. — L'éther acétonylbenzylmalonique se transforme sous l'action de l'éthylate de sodium à chaud, en dérivé sodé de la phényldihydrorésorcine carboxéthyle :

¹ *Ann. d. Chem.*, 294, 323.

² Vorlaender, *Ann. d. Chem.*, 294, 275.



Ce dernier, réagissant sur le bromacétate d'éthyle, engendre le dérivé O acylé :



étudié à la fin du chapitre premier.

Par action ultérieure du brome en liqueur alcaline, le dérivé ne permet pas d'obtenir un acide polybasique de la forme cherchée.

Au résumé, dans ce chapitre II :

J'ai montré quel était le mécanisme de l'hydrolyse barytique sur les dihydrorésorcines ; j'ai mis en évidence les résultats différents, obtenus suivant qu'elles possèdent une ou deux substitutions carboxéthyles, ce qui m'a permis de fixer la place de la double liaison dans la forme enolique.

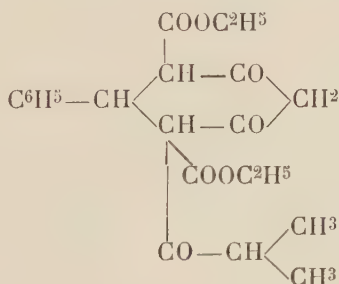
J'ai montré en outre que le diacide, résultant de cette hydrolyse, se transforme partiellement, après éthérification, sous l'action de l'éthylate de sodium en solution alcoolique, en dihydrorésorcine carboxéthyle.

CHAPITRE III

CONDENSATION DE L'ÉTHANE TRICARBONATE D'ÉTHYLE AVEC LA BENZYLIDÈNE ACÉTONE

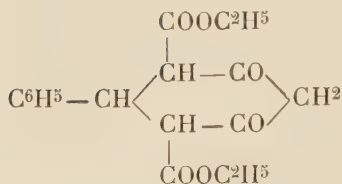
Les tentatives d'obtention de dihydrorésorcines, à partir de cétones non saturées ou d'éthers cétoniques et de malonate d'éthyle acylé ou alcoylé, peu nombreuses, à ma connaissance, n'ont pas toujours été couronnées de succès.

Knœvenaegel et Faber¹, en condensant l'isobutyrimalonate d'éthyle avec le benzylidène-acétylacétate d'éthyle, obtinrent au lieu du produit attendu de formule :



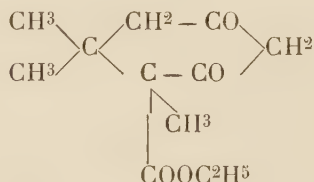
un composé qu'ils identifièrent avec la phényldihydrorésorcine dicarboxéthyle (phényl 3, dicarboxéthyl 2-4, cyclohexanedione 1-5) :

¹ *D. Chem. Ges.*, XXXI, 2760.



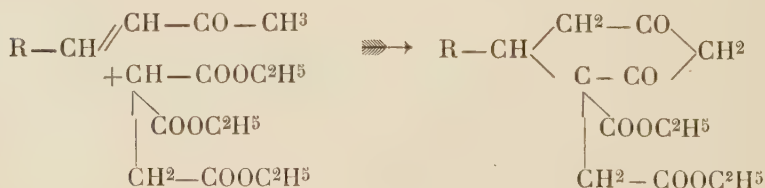
et contenant en moins le radical isobutyryle.

Crossley¹, plus heureux, en cherchant à effectuer la synthèse de l'acide dihydrocamphorique, obtint, à côté de composés complexes, la triméthyldihydrorésorcine carboxéthyle (triméthyl 3-3-4, carboxéthyl 4, cyclohexanedione 1-5) :



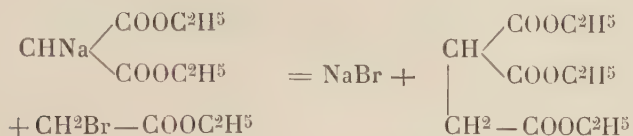
par l'action du méthylmalonate d'éthyle sodé sur l'oxyde de mésityle.

J'ai soumis à la condensation avec la benzylidène acétone, non plus le malonate d'éthyle, comme dans les chapitres précédents, mais un dérivé substitué par le groupement, — CH² — COOC²H⁵, groupement que je n'avais pu jusqu'à présent fixer sur le noyau des dihydrorésorcines. J'ai obtenu ainsi, directement, la dihydrorésorcine substituée, résultant de la réaction suivante :



¹ *Chem. Soc.*, 1901, p. 138.

Condensation de la benzyldène acétone et de l'éthane tricarbone d'éthyle. — L'éthane tricarbone d'éthyle employé a été préparé, à la manière habituelle par action du bromacétate d'éthyle, sur le dérivé sodé de l'éther malonique, d'après :



Le produit obtenu bout à 152°-166° sous 12 millimètres.

Pour en effectuer la condensation avec la benzyldène-acétone, j'ai employé l'éthylate de potassium, plus actif que l'éthylate de sodium.

Il était, en effet, à prévoir que la substitution effectuée sur l'éther malonique, atténuerait dans une large mesure son aptitude réactionnelle.

J'ai ajouté, goutte à goutte, une solution alcoolique d'éthylate de potassium, refroidie à 0°, à un mélange de benzyldène-acétone et d'éthane-tricarbone d'éthyle, également refroidi vers 0°.

Il se précipite aussitôt, dans ces conditions, un sel cristallin, blanc, vraisemblablement de l'éthane-tricarbone d'éthyle potassé, qui se redissout lentement.

Le mélange, abandonné à la température du laboratoire (15°-18°) dans un ballon bien bouché, se colore légèrement en jaune brun, et laisse déposer, au bout de vingt-quatre heures, un composé cristallin, incolore.

Après un repos, variant de cinq à huit jours, le précipité n'augmente plus sensiblement ; il est essoré, lavé à l'alcool et à l'éther, décomposé par l'acide chlorhydrique à 10 pour 100, épuisé à l'éther, puis mis à cristalliser, après évaporation du solvant, dans la ligroïne légère.

Ce dernier abandonne de gros hexagones plats, légèrement rosés, que de nouvelles cristallisations rendent incolores.

Le rendement obtenu, au cours de différentes opérations, a varié de 50 à 68 pour 100 de la théorie (en sel de potassium).

Les quantités de réactifs les plus convenables à employer sont les suivantes :

	Grammes
Benzylidène acétone	30
Ethanetricarbonate d'éthyle	50
Potassium	8
Alcool absolu	120

Le produit de la réaction, purifié d'abord par la ligroïne légère, puis par refroidissement de sa solution dans l'alcool éthylique, fond à 51° et bout à 226° sous 13 millimètres, sans décomposition appréciable.

Ce nouveau composé est insoluble dans l'eau froide ; il se dissout très légèrement dans l'eau chaude, davantage dans l'éther de pétrole ; il est très soluble dans la benzine et les alcools méthylique et éthylique.

Il se dissout également dans les alcalis libres, mais demeure insoluble en présence des alcalis carbonatés.

La dissolution alcoolique donne, avec une goutte de perchlorure de fer, une coloration rouge violacé intense et présente une réaction nettement acide à la phénolphtaléine.

Il fixe le brome avec mise en liberté d'un peu d'acide bromhydrique.

L'analyse organique a donné les chiffres suivants :

	I	II
Substance	0,1044	0,1170
CO ²	0,2514	0,2819
H ² O	0,0601	0,067

d'où, en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	$C_{10}H_{12}O_6$
C.	65,67	65,71	65,89
H.	6,40	6,36	6,35

Le titrage de l'acidité effectué avec une liqueur de soude déci-normale, en solution alcoolique et en prenant la phthaléine du phénol comme indicateur coloré, a donné :

	I	II
Substance	0,200	0,200
NaOH.	0,0226	0,0228

d'où, en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	$C_{10}H_{12}O_6$
NaOH	11,30	11,43	11,56

Le composé fonctionne donc, de même que les dihydro-résorcines, comme un acide monobasique ; une molécule exige en effet une molécule de soude caustique pour sa neutralisation.

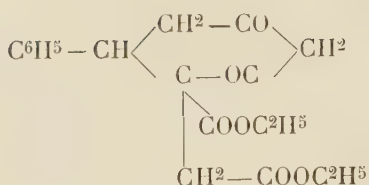
La détermination du poids moléculaire, effectuée par la méthode cryoscopique, en solution benzénique a donné :

Poids de substance.	0 gr. 130
Constante du benzène.	5105
Abaissement du point de congélation. . .	0°13

d'où :

P.M trouvé	343
P.M calculé	346

Le composé est donc bien une dihydrorésorcine et sa formule doit s'écrire, en vertu de son mode d'obtention :



Dioxime. — J'ai chauffé trois heures environ, au bain-marie vers 80° et au réfrigérant ascendant, une solution hydroalcoolique contenant :

	Grammes
Produit de condensation	5
Chlorhydrate d'hydroxylamine	2
Carbonate de soude	2

Après avoir chassé l'alcool, l'addition d'eau a précipité des flocons blancs, qui ont été recueillis par agitation à l'éther.

La solution éthérée, séchée, abandonne par évaporation des cristaux assemblés, qui sont purifiés par une nouvelle cristallisation dans l'alcool dilué. On obtient ainsi des aiguilles incolores.

Projetées sur le bain de mercure chaud, ces aiguilles se dissolvent dans leur eau de cristallisation vers 85°, puis fondent à 154°-155° après dessiccation.

Dosage de l'eau. — (Par chauffage à 100°-110° jusqu'à poids constant) :

	I	II
Substance	0,1912	0,1796
Perte de poids	0,0168	0,0156

d'où, en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ¹⁹ H ²² 4O6N ² .2H ² O
	I	II	—
H ² O.	8,78	8,68	8,73

La dioxime cristallise donc avec deux molécules d'eau.

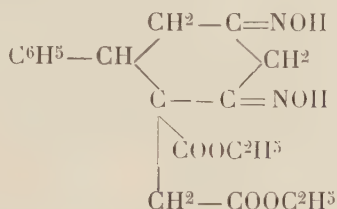
Dosage de l'azote. — (Dans la dioxime séchée à 100°-110° jusqu'à poids constant) :

Substance . . .	0 gr. 1238	0 gr. 1090
Pression. . . .	754 mm.	750 mm.
Température . .	16°	15°
Volume recueilli .	8 cc. 20	7 cc. 10

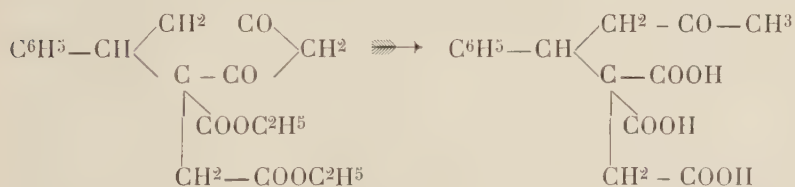
d'où en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	C ¹⁹ H ²² O ⁶ N ²
Az.	7,65	7,52	7,44

La formule de la dioxime est donc :



Le produit de condensation C¹⁹H²²O⁶ a été soumis à l'hydrolyse barytique en vue d'obtenir un acide acétylbenzyléthannetricarbonique :



Il a été, dans ce but, chauffé au bain-marie et au réfrigérant ascendant, avec un excès d'eau de baryte, en faisant varier la durée de l'opération, la température et les proportions relatives de réactifs en présence.

Si, dans ces conditions, la formation de sels de baryum se fait facilement, il n'en est pas de même de l'ouverture

de la chaîne cyclique, qui a résisté jusque-là à toutes mes tentatives.

L'oxydation par le brome, en liqueur alcaline, entreprise dans le but d'ouvrir également la chaîne, ne m'a donné dans aucun cas le dépôt caractéristique de bromoforme, mais j'ai eu en revanche une transformation abondante en produits d'aspect résineux.

L'échec de ces deux réactions est, vraisemblablement, lié à la présence, dans la molécule, d'un atome de carbone quaternaire et à la nature des substitutions qui l'affectent. J'ai réussi pleinement en effet soit l'hydrolyse barytique (chapitre II), soit l'oxydation (chapitre IV) de composés analogues mais possédant seulement sur l'atome de carbone en question une substitution carboxéthyle.

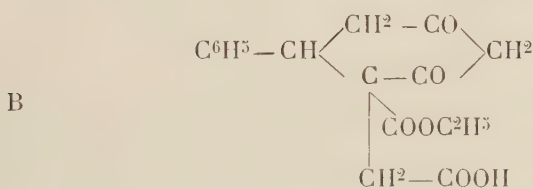
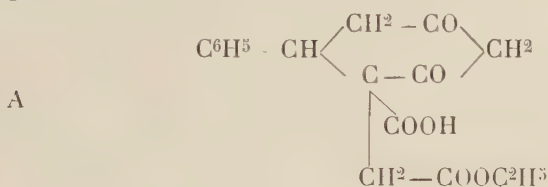
Action de la potasse caustique sur le composé $C^{19}H^{22}O^6$. — Cette dihydrorésorcine étant insoluble dans les alcalis carbonatés et altérée par les alcalis libres, à chaud, je l'ai traitée par une solution aqueuse et froide de potasse caustique.

12 grammes de produit de condensation ont été projetés par petites portions dans 50 centimètres cubes d'une solution de potasse à 15-18 pour 100. La dissolution s'est effectuée lentement, sans échauffement notable, en donnant une liqueur sensiblement incolore. Le tout a été abandonné une vingtaine d'heures à la température du laboratoire, puis acidulé par HCl à 10 pour 100 en refroidissant sous un courant d'eau. Il se précipite, dans ces conditions, un magma épais, légèrement rosé, qui se rassemble bientôt sous forme d'un gâteau cristallin.

Ce produit de saponification est très soluble dans les alcools méthylique et éthylique, l'éther, la benzine, l'acétone et le chloroforme; moins dans le sulfure de carbone et l'eau.

Par refroidissement de sa solution dans l'alcool éthylique, il cristallise en fines aiguilles légèrement rosées, solubles avec effervescence dans le bicarbonate de soude. Ces aiguilles fondent à 152° avec départ d'acide carbonique.

Il semble que, dans ces conditions, une seulement des deux fonctions éthers se trouve saponifiée pour conduire à l'un des composés suivants :



L'analyse organique fournit en effet pour le carbone et l'hydrogène les chiffres suivants :

	I	II
Substance	0,1670	0,1390
CO ²	0,3918	0,3264
H ² O	0,0859	0,0708

d'où, en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁸ O ⁶
	I	II	—
C.	63,99	64,04	64,15
H.	5,71	5,66	5,66

Le titrage de l'acidité effectué comme précédemment en solution alcoolique, avec une liqueur de soude déci-normale, en prenant la phénolphtaléine comme indicateur, a donné :

	I	II
Substance	0,200	0,210
Soude caustique	0,0503	0,0505

d'où, en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	C ¹⁷ H ¹⁸ O ⁶
NaOH	25,14	25,27	25,15

Deux molécules de soude sont donc nécessaires pour neutraliser une molécule du produit de saponification. Or la dihydro-résorcine primitive, non traitée par KOH, exige déjà une molécule de soude caustique ; ce fait montre nettement qu'un seul des groupements éthers a été saponifié.

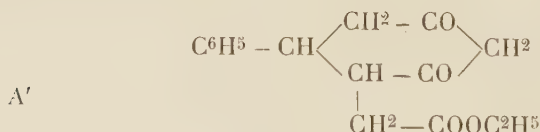
Des deux schémas A et B indiqués plus haut pour représenter la produit de saponification, le premier est le plus vraisemblable. Sous l'action de la chaleur, en effet, l'acide perd du gaz carbonique, déjà vers 100°, très nettement vers 150°.

Action de la chaleur sur l'acide C¹⁷ H¹⁸ O⁶. — 10 grammes de l'acide précédent sont placés dans un petit ballon et chauffés au bain d'huile à 150°-160° jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique ait cessé. Au bout d'une heure et demie environ, l'élimination du gaz étant complète, le produit de la réaction, légèrement coloré en brun, est refroidi, puis agité avec de l'éther.

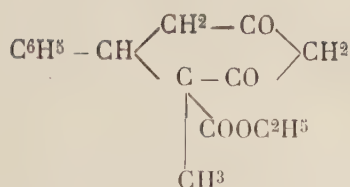
Ce dernier abandonne par évaporation des aiguilles incolores fondant sans netteté vers 65°-70°.

La cristallisation fractionnée dans l'alcool méthylique sépare, avec difficulté, deux composés fusibles l'un à 95°, l'autre à 117°.

Ces deux composés peuvent être soit des isomères optiques, soit des produits d'une dégradation plus avancée, parmi lesquels se trouve vraisemblablement celui qui répond au schéma A' ou au schéma B' :



B'



suivant qu'il dérive du composé A ou B (p. 53).

Analyse du composé fusible à 95° :

Substance	0,1927
CO ²	0,4934
H ² O	0,1236

d'ou, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁸ O ⁴
C	69,83	70,07
H	7,06	6,56

Une deuxième analyse effectuée, après dessiccation plus complète, au vide, en présence d'acide sulfurique, a donné :

Substance	0,2011
CO ²	0,5155
H ² O	0,1209

d'où, en centièmes :

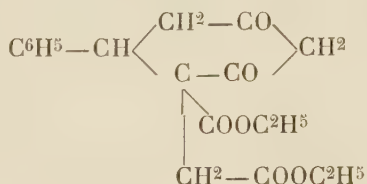
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁸ O ⁴
C	69,91	70,07
H	6,68	6,56

L'identification de ce composé C¹⁶ H¹⁸ O⁴ serait simple ; il suffirait de comparer ses propriétés à celles du produit de condensation de la benzylidène-acétone avec le méthylmalonate d'éthyle sodé, mais, du point de vue où nous nous sommes placés, son intérêt n'est que secondaire, aussi je me propose de préciser seulement ce point au cours de recherches ultérieures.

De même je n'ai pas poursuivi l'étude du composé fusible à 117°, obtenu d'ailleurs en petite quantité.

Au résumé, dans ce chapitre III :

J'ai obtenu directement la dihydrorésorcine :



telle qu'elle devait résulter des réactions 1 et 2 du plan primitif. J'en ai indiqué sommairement les propriétés et préparé sa dioxime.

J'ai étudié l'action de la potasse caustique, de la baryte et de l'hypobromite, et j'ai constaté que ce corps possède une stabilité particulière qui ne permet pas de le transformer en acide polybasique avec des rendements acceptables.

CHAPITRE IV

OXYDATION DES DIHYDRORÉSORCINES CARBOXÉTHYLES

SYNTHÈSES D'ACIDES POLYBASIQUES

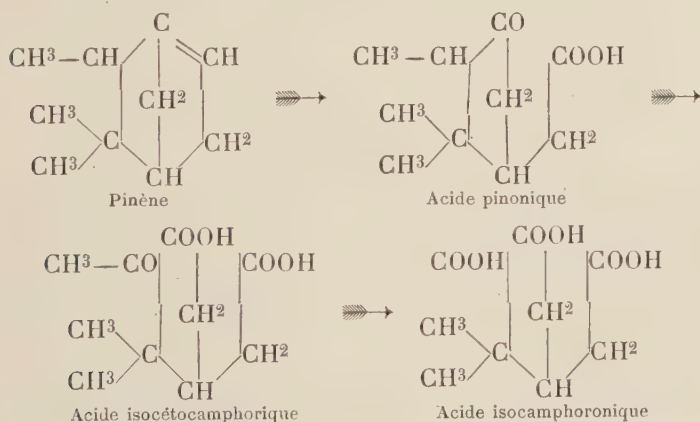
On sait que l'oxydation manganique du pinène, dans des conditions déterminées, fournit sur sa constitution des données intéressantes.

Wagner, Baeyer, Tiemann surtout et leurs élèves se sont occupés de cette question.

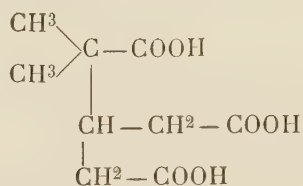
Ils ont montré que le premier terme d'oxydation du pinène, en liqueur alcaline, est le pinène glycol.

Puis sous une action plus énergique, par oxydation chromique, on obtient successivement l'acide pinonique, qui se transforme lui-même en acide isocétocamphorique et enfin en acide isocamphoronique.

Tiemann a représenté ces différents composés par la série des schémas suivants :

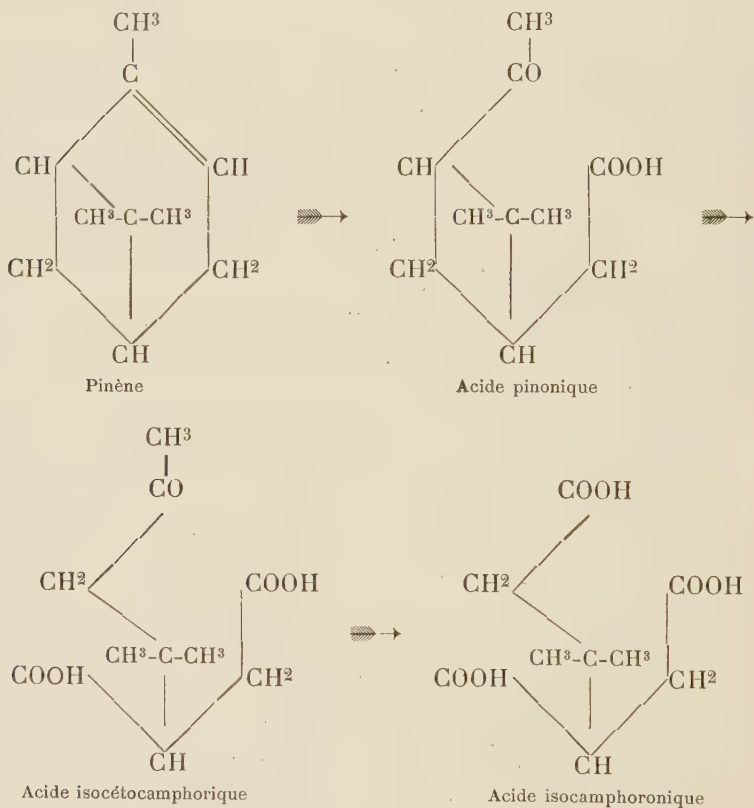


ou, en disposant différemment les atomes de carbone :

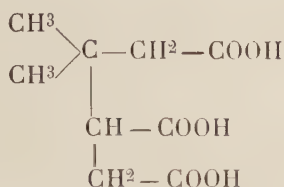


Acide isocamphoronique (formule de Tiemann)

Baeyer, admettant pour le pinène la formule de Wagner, généralement adoptée, représente ces mêmes composés par les formules suivantes :



ou, en disposant différemment les atomes de carbone :

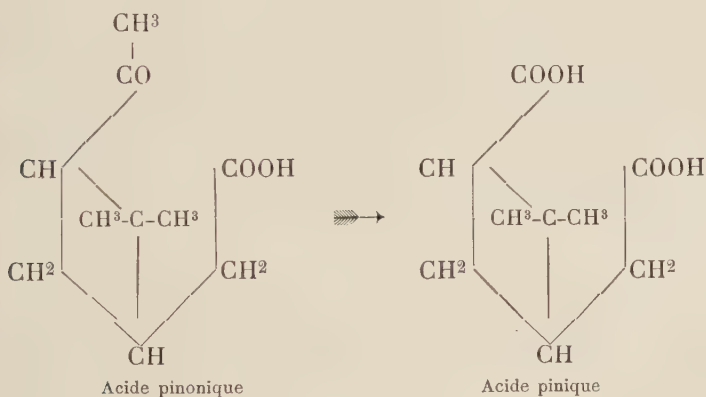


Acide isocamphoronique (formule de Baeyer)

Nous ferons remarquer, immédiatement, que les formules de Baeyer paraissent beaucoup plus plausibles que celles données par Tiemann.

Deux faits, surtout, parmi bien d'autres, peuvent s'opposer aux formules de Tiemann pour représenter, notamment, l'acide pinonique. Ce sont :

1° L'oxydation par l'hypobromite en liqueur alcaline qui transforme quantitativement l'acide pinonique en acide pinique⁴ :



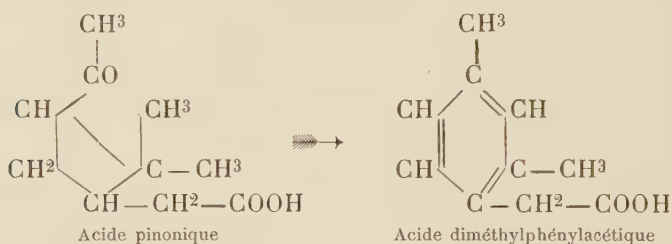
mettant ainsi en lumière l'existence du groupement fonctionnel terminal — CO — CH³.

2° La transformation de l'acide pinonique en acide diméthyl-

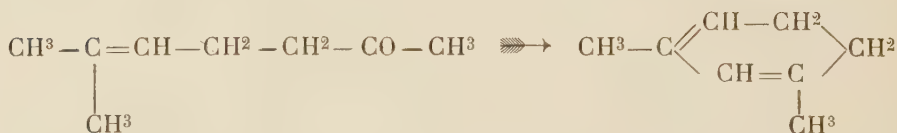
⁴ Baeyer, *D. Chem. Ges.*, 29, 25.

phénylacétique, réalisée il y a quelques années, avec de bons rendements, par MM. Barbier et Grignard, en chauffant en autoclave de l'acide pinonique racémique avec du brome et de l'eau¹.

Cette transposition, profonde en apparence, est difficilement explicable avec la formule de Tiemann. Au contraire, on en suit aisément le processus, en admettant pour l'acide pinonique la formule de Baeyer, surtout si l'on dispose les atomes de carbone de la manière suivante :



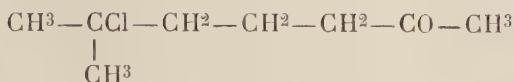
En effet, dans la réaction de MM. Barbier et Grignard, la fermeture de la chaîne est réalisée, sous l'influence de l'acide bromhydrique, par élimination d'une molécule d'eau aux dépens des groupements CO et CH³. Cette fermeture est en tous points comparable à la transformation de la méthylhepténone naturelle en dihydrométaxylène



que Verley² a obtenue, en petite quantité, en agitant cette cétone avec HCl à 20° B., en vue de préparer la méthyl₂ chlor₂ heptanone₂

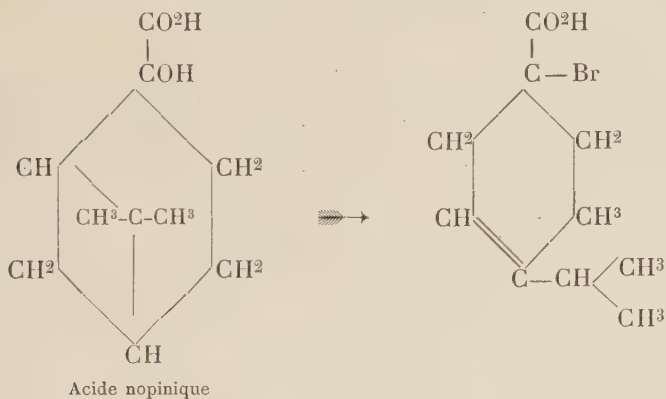
¹ C. R., 148, 646, 1909.

² Bull. Soc. Chim., 17, 178.



Quant à la rupture de la chaîne tétraméthylénique, elle est réalisée soit par le brome et l'eau, par un mécanisme analogue à celui qui a conduit Wallach¹ au cymène, en traitant le pinène par le brome et en dédoublant par l'aniline à 180° le bromure de pinène ainsi obtenu, soit par l'acide bromhydrique lui-même.

On sait en effet que Baeyer², en dissolvant l'acide nopinique dans l'acide acétique saturé d'acide bromhydrique, a provoqué non seulement le remplacement du groupement hydroxyle par le brome, mais aussi la rupture de la chaîne tétraméthylénique avec formation d'une double liaison, d'après :



La réaction est donc tout à fait comparable à celle qu'ont effectuée MM. Barbier et Grignard.

La déshydrogénation de l'acide pinonique, enfin, est la conséquence normale de l'action du brome.

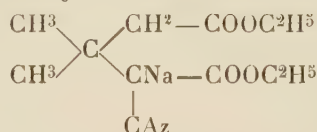
¹ *Ann. d. Chem.*, 264, 1.

² *D. Chem. Ges.*, 29, 1923.

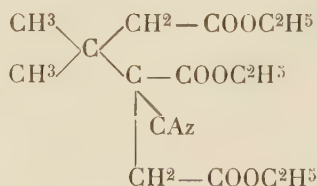
Sans nous arrêter aux multiples controverses auxquelles les remarquables travaux de Baeyer et ceux de Tiemann ont donné lieu ; sans discuter les expériences nombreuses qui ont apporté des preuves en faveur de leurs théories respectives, nous citerons les recherches entreprises dans le but d'effectuer la synthèse de l'acide isocamphoronique, et d'en élucider ainsi, définitivement, la constitution.

W.-H. Perkin et S.-F. Thorpe¹ ont réalisé la synthèse d'un acide possédant la constitution adoptée par Baeyer.

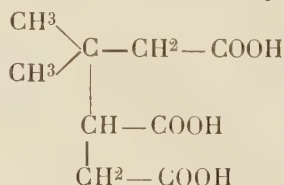
Ils ont condensé le diméthylacrylate d'éthyle avec le cyanacétate d'éthyle sodé et obtenu ainsi le dérivé sodé du cyano-diméthylglutarate d'éthyle :



En faisant réagir le bromacétate d'éthyle sur ce dérivé sodé, ces chimistes ont préparé le cyanodiméthylbutane-tricarboxylate d'éthyle :



Cet éther, hydrolysé par l'acide sulfurique étendu, leur a fourni l'acide diméthylbutane tricarboxylique :

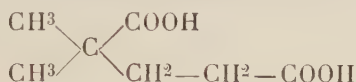


¹ *Chem. Soc.*, 75, 897.

mais ils n'ont pu obtenir ce corps à l'état cristallisé ; aucun de ses dérivés n'est cristallisable.

Quelques années plus tard, W.-II. Perkin¹, poursuivant ses recherches, réalisa la synthèse d'un acide polybasique possédant la formule de constitution adoptée par Tiemann.

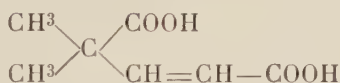
En traitant par le pentachlorure de phosphore et le brome l'anhydride de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylglutarique :



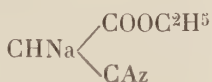
ce chimiste obtint, après éthérification, le dérivé bromé (α_1 -bromo $\alpha\alpha$ -diméthylglutarate d'éthyle)



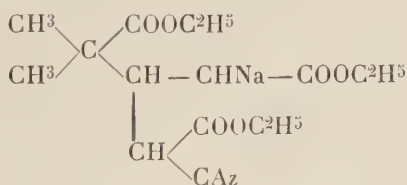
que la potasse alcoolique a transformé en acide diméthylglutarique éthylénique :



Enfin cet acide, éthérifié, a été condensé avec le dérivé sodé du cyanacétate d'éthyle :

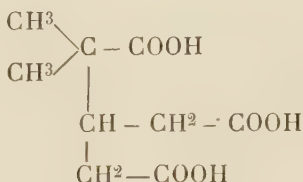


et lui a fourni un éther cyané complexe, de formule :



¹ *Proc. Ch. Soc.*, 16, 214.

Cet éther, saponifié par chauffage avec l'acide sulfurique, perd CO^2 , et se transforme en acide isocamphoronique :



fusible à 168° , il serait identique à l'acide isocamphoronique obtenu par oxydation du camphre.

J'ai tenté, dans les pages qui suivent, d'effectuer la synthèse d'un acide tribasique, possédant la formule de constitution attribuée par Baeyer à l'acide isocamphoronique, en mettant à profit les propriétés des dihydrorésorcines et de leurs produits d'oxydation.

On sait que Merling¹, en soumettant la dihydrorésorcine à l'oxydation permanganique, en présence de carbonate de soude, et en liqueur diluée, a obtenu l'acide glutarique d'après :

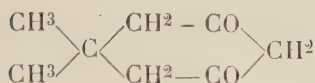


accompagné, comme produits secondaires, d'acide succinique et d'un peu d'acide oxalique, résultant d'une action oxydante trop énergique.

Vorlaender et Gaertner² obtinrent de même l'acide diméthylsuccinique asymétrique, en oxydant par le permanganate la diméthylidihydrorésorcine :

¹ *Ann. d. Chem.*, 278, 32.

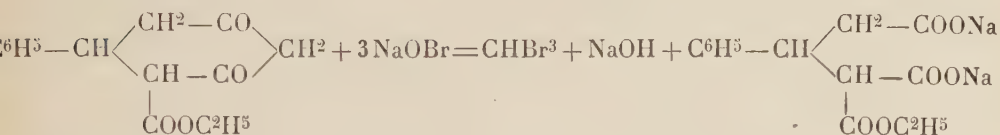
² *Ann. d. Chem.*, 304, 15.



Komppa¹ a appliqué à cette même diméthylldihydrorésorcine la méthode d'oxydation à l'hypobromite ; il a préparé ainsi avec un excellent rendement l'acide $\beta\beta$ -diméthylglutarique.

Presque en même temps, Vorlaender et Kohlmann² reprirent la méthode de Komppa et l'appliquèrent à l'obtention d'acides glutariques β substitués notamment le β -phényl et le $\beta\beta$ -diméthyl.

J'ai soumis au même réactif (hypobromite) une dihydrorésorcine possédant une substitution carboxéthyle de manière à obtenir un acide tribasique de forme malonique, possédant un atome d'hydrogène acide susceptible d'être remplacé par du sodium :



J'ai eu soin d'opérer avec une très faible quantité d'alcali en excès, afin de ne pas saponifier le groupement fonctionnel éther, ce qui aurait pour conséquence, comme je l'ai montré précédemment, d'augmenter la fragilité de la substitution.

L'opération, d'ailleurs, est moins facile qu'avec la phényldihydrorésorcine ; il est indispensable de partir d'un produit purifié très soigneusement, et les rendements, malgré cette précaution, sont plus faibles que ceux atteints par Komppa ; par Vorlaender et Kohlmann, dans leurs réactions.

Dans le but de les augmenter, j'ai purifié parfaitement la

¹ *D. Chem. Ges.*, 32, 2, 1423.

² *D. Chem. Ges.*, 32, 2, 1878.

matière première par cristallisations successives dans le benzène bouillant et j'ai étudié comparativement plusieurs modes opératoires.

Oxydation de la phényldihydorésorcine carbox-éthyle. — *Première expérience.* — Réactifs :

	Grammes
Phényldihydorésorcine.	50
Brome	100
Soude caustique	67
Eau	1.500

Le brome est versé peu à peu et en agitant, dans la soude caustique en solution dans 500 centimètres cubes d'eau à 0 degré. La phényldihydorésorcine, finement pulvérisée, est ajoutée par petites portions, à l'hypobromite, en agitant fréquemment, et en évitant que la température du mélange ne s'élève au-dessus de 5 à 8 degrés, tant que l'addition n'est pas complète.

Il se forme un abondant précipité blanc qui disparaît peu à peu tandis qu'il se dépose du bromoforme (p. d'ébullition 150°-152°) à la partie inférieure du ballon.

Au bout de deux à trois heures, le liquide est chauffé au bain-marie, lentement, jusqu'à 40°-45°, et cette température est maintenue jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne donne plus de précipité blanc quand on acidule par HCl.

On traite alors par un excès de SO², filtre et épuise à l'éther ; la solution aqueuse, après concentration au bain-marie jusqu'à moitié du volume primitif, est épuisée à nouveau.

Par évaporation, le solvant abandonne le produit de la réaction sous forme de cristaux blancs.

Rendement : 30 pour 100 de la théorie.

Deuxième expérience. — Je fais trois solutions :

		Grammes
A	{ Soude caustique	67
	{ Eau	700
B	{ Brome	100
	{ Eau	600
C	{ Hydrorésorcine	50
	{ Soude à 5 o/o	200

A et B sont refroidis vers 0°, puis A est versé dans B en agitant constamment; enfin C également refroidi à 0° est versé dans le mélange A+B.

L'opération est continuée comme précédemment, mais le mélange se colore en brun et le dépôt caractéristique de bromoforme ne prend pas naissance même en chauffant au bain-marie vers 35°-40°. Il est indispensable d'ajouter un excès d'hypobromite.

La réaction se poursuit alors normalement.

Le rendement atteint 40 pour 100.

Troisième expérience. — Je fais deux solutions :

		Grammes
A	{ Brome	100
	{ Eau	500
B	{ Hydrorésorcine	50
	{ Soude caustique	67
	{ Eau	1.000

refroidies l'une et l'autre vers 0°. B est alors versé dans A et le mélange abandonné à la température du laboratoire. La réaction se déclare aussitôt avec apparition de bromoforme.

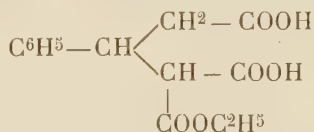
Rendement : 44 pour 100.

Quatrième expérience. — Mêmes réactifs que précédemment (3^e exp.), mais, après refroidissement, A est versé dans B. La réaction, assez rapide, conduit à l'obtention d'un produit relativement pur avec des rendements qui ont atteint respectivement au cours de différents essais : 47, 50, 54, et 52 pour 100.

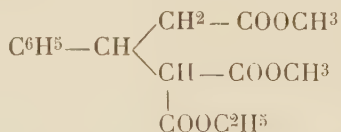
C'est donc à ce mode opératoire que je me suis définitivement arrêté.

Le produit d'oxydation obtenu est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; insoluble dans le chloroforme. Par addition de ce dernier réactif sa solution étherée précipite en une masse blanchâtre, qui se présente, après purification dans l'éther, en lamelles blanches fusibles à 108°-109° avec perte de CO².

Ce composé doit répondre à la formule :



Ether méthylique. — L'éther mixte :



a été obtenu de la manière suivante ; 42 grammes de produit brut d'oxydation en solution dans dix fois son poids d'alcool méthylique à 99° sont traités par un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec jusqu'à saturation, en évitant que la température ne s'élève au-dessus de 10 à 15 degrés.

Le produit est abandonné trois heures à la température du laboratoire, puis l'alcool en excès et l'acide chlorhydrique sont chassés au vide en chauffant au bain-marie vers 35°.

Le résidu de l'évaporation, coloré en jaune brun, de consistance huileuse, est repris à l'éther et lavé avec une solution de bicarbonate de soude jusqu'à neutralité.

Par évaporation, l'éther abandonne un gâteau cristallin, légèrement coloré en jaune fondant sans netteté vers 50°-55°.

Purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique chaud, cet éther mixte se présente en jolis cristaux blancs fusibles à 55°-56°.

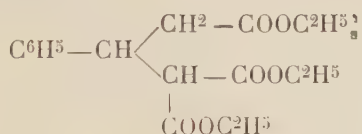
Analyse (après dessiccation au vide jusqu'à poids constant) :

	I	II
Substance	0,3277	0,2157
CO ²	0,7233	0,4795
H ² O	0,1929	0,1275

d'où, en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ¹⁶ H ²⁰ O ⁶
	I	II	—
C o/o.	62,24	62,26	62,33
H o/o	6,54	6,56	6,49

Ether triéthylique :



Cet éther a été obtenu, comme le précédent, par éthérification directe en présence d'acide chlorhydrique gazeux.

Il se présente sous forme d'un liquide très visqueux, à peine coloré en jaune; il distille sans décomposition à 209°-211° sous 11 mm. ¹.

¹ Michael (*Ann. d. Chem.*, 9, 115) a obtenu ce composé en abandonnant, à la condensation, pendant cinq jours un mélange de malonate d'éthyle sodé et de cinnamate d'éthyle; ce chimiste donne, comme point d'ébullition, 213-215 degrés, sous 15 millimètres.

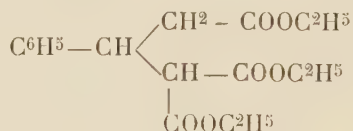
Analyse :

	I	II
Substance	0,3935	0,3468
CO ²	0,9269	0,8159
H ² O	0,2672	0,2237

d'où, en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ¹⁸ H ²⁴ O ⁶
	I	II	—
C	64,24	64,17	64,28
H	8,5	7,16	7,14

Action du bromacétate d'éthyle sur le dérivé sodé de l'éther C¹⁸H²⁴O⁶. — J'ai examiné au préalable quelle était l'action de l'éthylate de sodium sur le triéther :



à 0 gr. 8 de sodium (au lieu de 0 gr. 68 théoriquement), en solution dans dix fois son poids d'alcool absolu, j'ai ajouté 10 grammes de triéther C¹⁸H²⁴O⁶.

Le mélange s'est coloré immédiatement en jaune d'or, puis s'est troublé assez rapidement.

Au bout de vingt-quatre heures de repos, à la température du laboratoire, le ballon contient à la partie inférieure un précipité blanc gris, et au-dessus une liqueur jaune rougeâtre.

Je filtre au vide pour séparer le précipité de la liqueur.

Le précipité, après lavage à l'alcool absolu et dessiccation au vide, est décomposé par l'acide sulfurique étendu, puis la solution est évaporée et calcinée pour y doser le sodium :

Substance	0,1522
Sulfate de soude	0,0306

d'où, en centièmes :

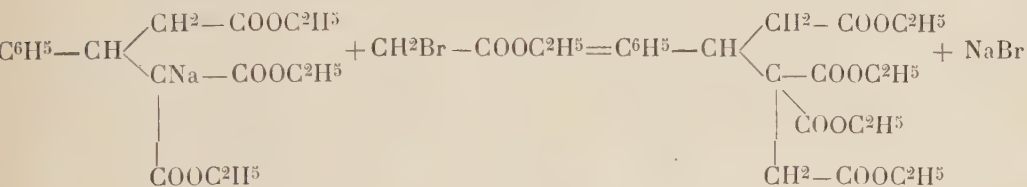
	Trouvé	Calculé pour C ¹⁸ H ²² O ⁶ Na
Na	6,51	6,42

Quant au liquide séparé par filtration, après avoir été neutralisé, il donne à la distillation un liquide huileux incolore possédant le même point d'ébullition que le triéther primitif.

Dans les conditions expérimentales réalisées, l'éthylate de sodium transforme le triéther C¹⁸H²⁴O⁶ en son dérivé sodé, sans donner, en quantité appréciable le polyalcool correspondant ou la valérolactone.

D'ailleurs MM. Bouveault et Blanc¹ ont montré que cette réduction se fait surtout nettement à partir des anhydrides d'acide.

J'ai donc fait réagir le bromacétate sur le dérivé sodé d'après l'équation :



Réactifs :

	Grammes
Ether triéthylique	35
Sodium	2,5
Bromacétate d'éthyle	17,5
Alcool absolu	30

Opération : L'éther triéthylique, dilué avec un peu d'alcool absolu, est versé dans l'éthylate de soude, refroidi vers 0°. La liqueur se trouble bientôt et laisse déposer un précipité blanc

¹ Bull. Soc. Chim., t. XXXI, 666.

floconneux, constitué vraisemblablement par le dérivé sodé du triéther.

Le bromacétate d'éthyle est alors ajouté au mélange, puis le tout est chauffé au bain-marie bouillant et au réfrigérant ascendant.

Peu à peu, le précipité floconneux disparaît pour donner naissance à un dépôt pulvérulent assez dense. Au bout de cinq à six heures de chauffage, l'alcalinité primitive de la liqueur a disparu; la majeure partie de l'alcool est alors chassée par la chaleur, le bromure de sodium dissous dans la quantité d'eau juste nécessaire et la liqueur épuisée à l'éther, après l'avoir légèrement acidulée par HCl.

Ce dernier abandonne par évaporation un liquide visqueux coloré en jaune paille, bouillant à 213°-216° sous 10 millim.

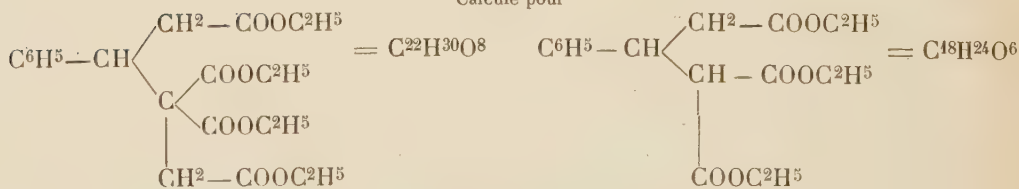
Analyse :

	I	II	III
Substance	0,3293	0,1916	0,2479
CO ²	0,7639	0,4460	0,5804
H ² O	0,2099	0,1280	0,1596

d'où, en centièmes :

	Trouvé		
	I	II	III
C.	63,27	63,47	63,85
H.	7,09	7,42	7,15

Calculé pour



C	62,56	64,28
H	7,10	7,14

Il résulte de ces analyses que le produit est un mélange

des éthers $C^{22}H^{30}O^8$ et $C^{18}H^{24}O^6$, que la distillation est impuissante à séparer.

Pour m'en assurer, j'étudie l'action du sodium sur ce mélange.

A 30 grammes de tétra-éther impur, j'ajoute 1 gramme de sodium en fil ; je constate qu'il s'y dissout partiellement, avec dégagement gazeux.

Quand l'attaque est terminée, je sépare le sodium en excès, et je traite par le bromacétate d'éthyle comme précédemment.

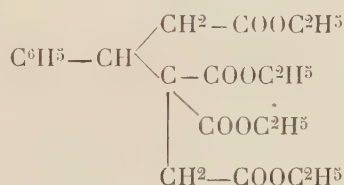
Le produit obtenu bout alors à 215° - 222° sous 10 millimètres, et donne à l'analyse les chiffres suivants :

	I	II
Substance	0,5692	0,2252
CO ²	1,3030	0,5152
H ² O	0,3626	0,1443

d'où, en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour $C^{22}H^{30}O^8$
	I	II	—
C.	62,43	62,39	62,56
H.	7,08	7,11	7,10

Le composé $C^{22}H^{30}O^8$, en raison de son mode d'obtention, répond donc bien à la formule :



Saponification barytique de l'éther $C^{22}H^{30}O^8$. — Réactifs :

	Grammes
Tétraéther.	15
Baryte cristallisée	30
Eau.	100

Opération : Le tétrahter est versé dans la solution aqueuse et bouillante de baryte caustique, puis le mélange est chauffé au réfrigérant ascendant, au bain de chlorure de calcium (température 110°).

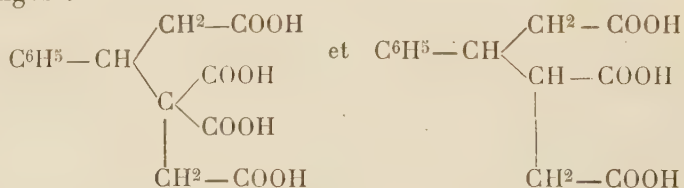
La couche huileuse, surnageante, se dissout peu à peu, tandis qu'il se forme dans le ballon un précipité blanc jaunâtre, pulvérulent.

Au bout de huit à dix heures, la saponification paraissant complète, le précipité est essoré, séché, puis lavé à l'alcool et à l'éther.

L'acide correspondant, mis en liberté par l'acide chlorhydrique, est recueilli par agitation avec de l'éther.

L'évaporation de ce solvant laisse une masse amorphe, légèrement colorée en jaune, fusible sans netteté vers 100°, avec dégagement d'acide carbonique.

Il est vraisemblable que les deux acides suivants s'y trouvent mélangés :



L'acide tétrabasique constitue le produit immédiat de saponification ; l'acide tribasique résulte de la perte d'une molécule d'acide carbonique, aux dépens du premier, pendant la saponification ou au moment de la décomposition du sel de baryum.

Le mélange des deux acides a été chauffé au bain d'huile à 120°-140°, en présence d'acide chlorhydrique à 22 degrés Baumé, étendu de son volume d'eau.

Au bout de cinq à six heures de chauffage, le dégagement d'acide carbonique étant complet, la liqueur chlorhydrique,

légèrement colorée en jaune, est refroidie sous un courant d'eau. Elle abandonne alors un composé amorphe, fusible à 132°, après purification.

Par refroidissement de sa dissolution dans l'eau, l'acide se présente en belles paillettes cristallines, faiblement colorées en jaune.

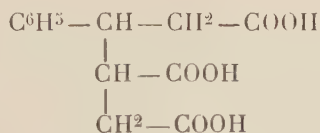
Analyse :

	I	II	III
Substance . .	0,2674	0,2880	0,0938
CO ²	0,5720	0,6150	0,1994
H ² O	0,1364	0,1468	0,0489

d'où, en centièmes :

	Trouvé		
	I	II	III
C.	58,33	58,24	58,54
H.	5,66	5,65	5,79
			Calculé pour C ¹³ H ¹⁴ O ⁵
C.			58,64
H.			5,26

Le corps analysé répond donc, en vertu de son mode d'obtention, à la formule :



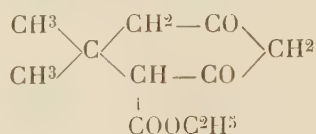
C'est l'acide β -phénylbutane, α , γ δ -tricarbonique¹, renfer-

¹ Thorpe et Udall, *Chem. Soc.*, 75, 904, 1899, ont obtenu cet acide par hydrolyse potassique du produit résultant de la condensation du cinnamate d'éthyle avec le cyanacétate sodé, puis action du bromacétate d'éthyle. Il fond à 130°-137°; c'est un mélange des deux modifications cis et trans avec une demi-molécule de benzène de cristallisation. Par ébullition avec un excès d'eau, ils ont séparé l'isomère trans avec 1 1/2 H²O fondant à 95° et l'isomère cis fondant à 178°-180°.

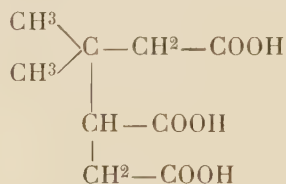
Hans Stobbe et R. Fischer, *Ann. d. Chem.*, 315, 232, l'ont obtenu par condensation du cinnamate et du succinate d'éthyle en présence d'éthylate de soude. Leur acide fond à 199°-200°.

mant, à l'état de mélange, les deux modifications cis et trans ; je n'ai pas cherché à les séparer.

J'ai soumis à la même série de traitement la diméthyl-dihydrorésorcine carboxéthyle :



en vue d'obtenir l'acide diméthylbutane tricarbonique :



qui possède la constitution attribuée par Baeyer à l'acide isocamphoronique.

Préparation de la diméthyl-dihydrorésorcine carboxéthyle. — Cette dihydrorésorcine a été obtenue par le malonate d'éthyle sodé et l'oxyde de mésityle, d'après la méthode employée, d'abord par Crossley, puis par Vorlaender¹.

Ces auteurs n'indiquent pas comment le produit brut a été purifié : Vorlaender signale qu'en décomposant par l'acide chlorhydrique le sel de sodium, il a obtenu une huile qui se prend en cristaux transparents après un séjour de plusieurs semaines dans le vide.

En opérant de semblable manière, j'ai obtenu une huile très épaisse, qui se solidifie au bout de quelques minutes. Le

¹ *Ann. d. Chem.*, 294, 300.

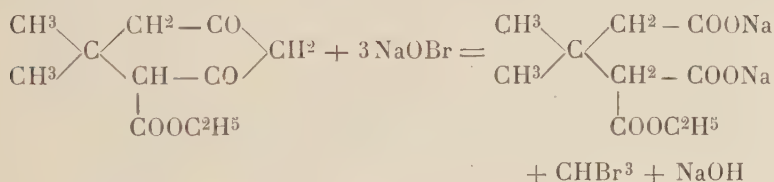
produit, recueilli par essorage et séché, constitue une masse amorphe, légèrement colorée en jaune, fondant à 72°-74°.

La purification de cette dihydrorésorcine est moins simple que pour les autres dérivés. Elle est très soluble dans les alcools méthylique et éthylique, le chloroforme : moins dans le sulfure de carbone, le benzène et l'éther ; pas du tout dans l'éther de pétrole. Elle est légèrement soluble dans l'eau chaude et cristallise par refroidissement de sa solution.

Les mélanges de ces différents solvants, en proportions variables, ne m'ont pas conduit à des résultats satisfaisants.

J'ai obtenu un produit pur, parfaitement blanc, par lavages répétés à l'éther ; le composé ainsi traité fond à 78°-79° (Vorlaender, 75).

Oxydation de la diméthyldihydrorésorcine carbox-éthyle :



L'oxydation a été réalisée par l'hypobromite, d'après l'équation ci-dessus, après avoir purifié le composé par lavage à l'éther.

Comme dans le cas de la phényldihydrorésorcine carbox-éthyle, j'ai déterminé par des essais comparatifs les conditions de rendement maximum.

Première expérience. — Réactifs :

	Grammes
Bromé	140
Eau	650
NaOH 20 o/o	q. s. pour décolorer
Dihydrorésorcine	50

La dihydrorésorcine, finement pulvérisée, est projetée dans l'hypobromite, maintenu vers 0°.

Il se forme un abondant dépôt blanc, et la liqueur se colore en jaune.

Peu à peu, le précipité blanc se redissout, mais il ne se dépose pas de bromoforme au fond du ballon.

Au bout de douze heures, la réaction n'étant pas terminée, j'ajoute 10 pour 100 d'hypobromite en excès, et je porte à 25°-30° par chauffage au bain-marie.

Au bout de trente-six heures, le liquide ne précipite plus quand on l'acidule par l'acide chlorhydrique, mais le dépôt de bromoforme est très faible.

Après addition de bisulfite de soude et d'acide chlorhydrique, la liqueur est épuisée à l'éther. Ce dernier abandonne par évaporation un liquide jaune clair, huileux, qui constitue le produit brut d'oxydation.

Rendement : 45 pour 100.

Deuxième expérience. — L'eau de brome est versée dans la dihydrorésorcine en solution sodique. — Réactifs :

		Grammes
A {	Brome	115
	Eau	420
B {	Dihydrorésorcine	50
	Soude caustique	67
	Eau	1.000

La liqueur B est obtenue en dissolvant lentement la dihydrorésorcine dans la lessive alcaline, maintenue à 0°; on y ajoute aussitôt le mélange A, refroidi également vers 0°, en évitant que la température ne s'élève au début.

Il se forme rapidement un précipité blanc, jaunâtre, avec mise en liberté de bromoforme.

La réaction, beaucoup plus rapide que précédemment, conduit à un rendement de 49 pour 100.

Troisième expérience. — Dans cet essai, l'opération est conduite, comme précédemment, avec les mêmes quantités de réactifs ; mais, après leur mélange, on laisse la température s'élever jusqu'à 15°-18°.

En outre, le produit brut d'oxydation étant très soluble dans l'eau, et moins en présence d'acide chlorhydrique, la liqueur est concentrée au bain-marie, jusqu'à moitié du volume, acidulée fortement par HCl gazeux et épuisée à l'éther seulement après.

Rendement : 62 pour 100.

Quatrième expérience. — Même mode opératoire que précédemment ; les proportions de mélange oxydant sont légèrement augmentées et la température maintenue rigoureusement à 0°. — Réactifs :

		Grammes
A	{ Brome	137
	{ Eau	150
B	{ Dihydrorésorcine	50
	{ Soude caustique	82
	{ Eau + glace	1.200

La solution B est placée dans un vase à précipiter, refroidi extérieurement avec de la glace, et agitée mécaniquement, L'eau de brome, placée dans un entonnoir à décantation, s'écoule goutte à goutte dans B. Lorsque l'addition du brome est terminée, j'abandonne trente heures à la température du laboratoire et continue comme précédemment.

Rendement : 83 pour 100.

Le produit brut d'oxydation, coloré en jaune, abandonne par évaporation lente une petite quantité d'un composé cris-

tallin blanc, en proportion plus considérable dans les dernières expériences où la solution acidulée a été concentrée au bain-marie avant d'être épuisée à l'éther.

Ce composé recueilli, débarrassé de l'huile qui l'imprègne par pression entre des doubles de papier-filtre, puis purifié par cristallisation dans un mélange d'acétone et de benzine, se présente en petits cristaux blancs qui se volatilisent vers 140° au bain de mercure. Ils fondent à 174°. Ce corps est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acétone, peu dans la benzine, l'éther de pétrole, le toluène et le chloroforme; il ne renferme pas de brome, perd CO² par la chaleur et fond alors à 100°-101°.

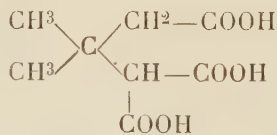
Analyse :

	I	II
Substance	0,2151	0,1737
CO ²	0,3737	0,2996
H ² O	0,1177	0,0999

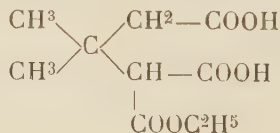
d'où, en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ⁸ H ¹² O ⁶
	I	II	—
C.	47,30	46,60	47,05
H.	6,07	6,38	5,80

C'est donc, en vertu de son mode de formation, l'acide ββ-diméthylpropane α, γ, γ-tricarbonique :



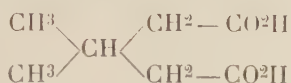
résultant de la saponification de l'acide-éther :



qui constitue pour la presque totalité le produit brut d'oxydation.

Cette saponification est réalisée partiellement par la soude caustique qui se libère pendant l'oxydation, partiellement par la concentration de la solution aqueuse en présence d'acide chlorhydrique.

Par perte d'acide carbonique, sous l'action de la chaleur, l'acide diméthylpropane tricarbonique se transforme en acide $\beta\beta$ -diméthylglutarique :



fusible à 100°-101°.

Ethérification du produit d'oxydation. — Le produit brut de la réaction, difficilement purifiable, puisqu'il ne cristallise pas, a été débarrassé de l'acide diméthylpropane-tricarbonique, puis éthérifié, sans analyse préalable, par l'alcool absolu en présence d'acide chlorhydrique gazeux, comme dans le cas du dérivé phénylé.

L'éther purifié soumis à la distillation passe aux températures suivantes :

1/5 de 120° à 155° sous 14 mm.
4/5 de 160° à 175° sous 14 mm.

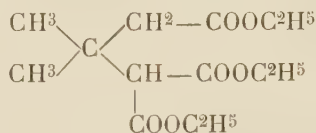
La portion 160°-175° rectifiée à nouveau passe presque intégralement à 168°-171°, sous 13-14 millimètres, et donne à l'analyse les chiffres suivants :

	I	II
Substance	0,1904	0,2327
CO ₂	0,4066	0,4972
H ₂ O	0,1485	0,1758

d'où, en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour $C^{14}H^{24}O^6$
	I	II	
C.	58,24	58,26	58,33
H.	8,35	8,41	8,33

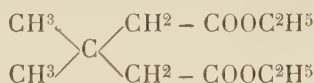
elle constitue donc le triéther cherché, de formule :



Quant à la portion inférieure 120°-155°, elle est également rectifiée et passe :

Quelques gouttes	de 97° à 102°	sous 14 mm.
Les 3/5	115° à 130°	—
Les 2/5	145° à 160°	—

La portion 115-130 est du $\beta\beta$ -diméthylglutarate d'éthyle :



·bouillant à 127°-128°, sous 15 millimètres¹, et provenant de l'éthérification de l'acide correspondant contenu dans le produit d'oxydation.

La portion 145°-160° est un mélange de ce diéther et du triéther $C^{14}H^{24}O^6$.

Action du bromacétate d'éthyle sur le dérivé sodé du triéther $C^{14}H^{24}O^6$. — Réactifs :

	Grammes
Triéther	17
Sodium.	1,5
Alcool absolu.	15
Bromacétate	10

Sous l'action de l'éthylate de sodium, le triéther se colore

¹ G. Komppa, *D. Chem. Ges.*, 32, 1424.

en jaune rouge; le mélange est chauffé quelques instants au bain-marie vers 40°; le dérivé sodé se dépose sous forme d'un précipité floconneux.

Le bromacétate est alors ajouté en une fois; l'alcool entre spontanément en ébullition que l'on maintient jusqu'à ce que le contenu du ballon soit sensiblement neutre.

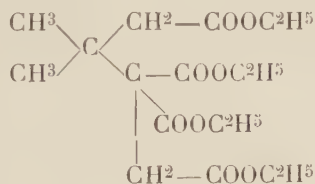
Après avoir chassé l'excès d'alcool, dissous le bromure de sodium dans la quantité d'eau minima, le produit est épuisé à l'éther.

Ce dernier, après lavage et dessiccation, abandonne un liquide huileux, qui distille aux températures suivantes :

1/4	de 50° à 130° sous 14 mm.
3/4	150° à 190° —
Quelques gouttes	> 190° —

Un essai effectué en faisant réagir le triéther $C^{14}H^{24}O^5$ sur le sodium en fil, en présence d'éther anhydre et en continuant l'opération comme ci-dessus, a donné les mêmes résultats à la distillation.

La fraction 150°-190°, rectifiée, bout à 180°-185° sous 14 millimètres. C'est un liquide peu mobile, à peine coloré en jaune, constitué vraisemblablement par le tétraéther :



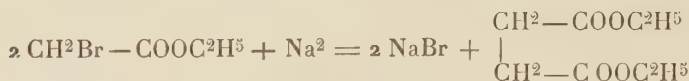
Analyse :

	I	II
Substance	0,2114	0,3586
CO ²	0,4458	0,7598
H ² O	0,1534	0,2590

d'où, en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ¹⁸ H ³⁰ O ⁸
	I	II	
C.	57,64	57,78	57,75
H.	8,07	8,02	8,02

La portion 50°-130°, soumise à la rectification sous pression ordinaire, présente deux points fixes, 155°-162° et 210°-220°, correspondant au bromacétate (point d'ébullition 159°), qui n'a pas réagi, et au succinate d'éthyle (point d'ébullition 214°). Ce dernier résulte de l'action du sodium sur le bromacétate d'éthyle, réaction secondaire qu'il est difficile d'éviter :



Saponification du tétraéther. — La saponification a été effectuée par la baryte, à l'ébullition, comme dans le cas du dérivé phénylé.

Réactifs :

	Grammes
Tétraéther.	20
Baryte cristallisée	50
Eau	150

La baryte a été préalablement dissoute dans l'eau, le tétraéther versé dans la solution bouillante, puis le tout a été chauffé au bain de chlorure d'ammonium (température, 112°) et au réfrigérant ascendant pendant huit heures.

Au début, la couche éthérée, surnageante, se colore légèrement en jaune, puis se transforme assez rapidement en un précipité lourd, granuleux, qui tombe au fond du ballon.

Le liquide, séparé par essorage, est chauffé à nouveau au bain de chlorure d'ammonium, en ballon ouvert, pour concentrer légèrement, et le précipité qui se forme à nouveau est réuni au précédent.

Le sel de baryum est lavé à l'alcool et à l'éther, séché, puis décomposé par l'acide chlorhydrique à 22° Baumé, additionné d'un tiers d'eau.

L'acide qui en résulte, très soluble dans l'eau, est recueilli par agitations répétées en présence d'éther.

Ce dernier abandonne, par évaporation, au vide, un résidu huileux qui se prend lentement en masse.

Le gâteau cristallin, légèrement coloré en jaune, est débarrassé des portions liquides par expression entre des feuilles de papier-filtre, et purifié par cristallisation dans un mélange d'éther de pétrole 60°-80° et d'alcool absolu.

Il fond alors sans netteté vers 140°-145°.

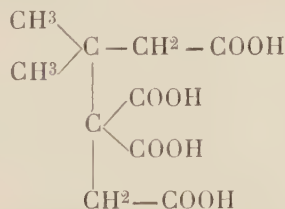
Analyse (après dessiccation au vide) :

	Grammes
Substance	0,2000
CO ²	0,3332
H ² O	0,0984

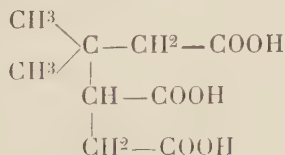
d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ O ⁸
C o/o	45,43	45,8
H o/o	5,47	5,3

C'est donc, en vertu de son mode d'obtention, l'acide diméthylbutane tétracarbonique



Ce corps perd CO² quand on le chauffe, un peu au-dessus de son point de fusion, en donnant l'acide tribasique correspondant :



Pour réaliser intégralement cette transformation, le composé $C^{10}H^{14}O^8$ a été chauffé en présence d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau à $140-150^{\circ}$, jusqu'à cessation de dégagement gazeux. Quand la réaction est terminée, la solution chlorhydrique après refroidissement est épuisée plusieurs fois à l'éther pour éliminer l'acide, très soluble dans l'eau.

Les traitements, beaucoup moins aisés que dans le cas du dérivé phénylé, conduisent finalement à l'obtention d'un composé, de consistance huileuse, coloré en jaune, et se prenant incomplètement en masse après un séjour au vide assez prolongé (cinq à six jours).

Après lavage au chloroforme, et cristallisation dans un mélange d'éther acétique et de chloroforme, il se présente sous forme de feuillets peu nets fusibles à $165^{\circ}-167^{\circ}$.

Cet acide est très soluble dans l'eau, les alcools méthylique et éthylique, la benzine, moins dans l'éther, sensiblement insoluble dans la ligroïne légère et le chloroforme; il possède donc les propriétés de l'acide obtenu par Baeyer comme terme d'oxydation du pinène.

Analyse :

	Grammes
Substance	0,2322
CO ²	0,4180
H ² O	0,1358

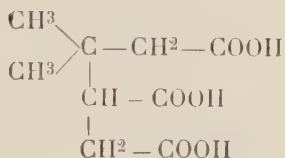
d'où, en centièmes :

	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁴ O ⁶
C	49,10	49,54
H	6,50	6,42

Le titrage, par la soude, montre que l'acide est tribasique :

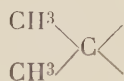
Substance	0,0495	
	Trouvé	Calculé pour C ⁹ H ¹⁴ O ⁶
Na(OH) $\frac{N}{10}$	6 cc. 85	6 cc. 81

Malgré des chiffres un peu faibles pour le carbone et l'hydrogène, et un peu forts pour la soude, semblant indiquer que le composé renferme encore un peu d'acide tétrabasique non décomposé¹; c'est donc bien, en vertu de son mode d'obtention, l'acide $\beta\beta$ diméthylbutane α, γ, δ tricarbonique et sa formule doit s'écrire :



Cet acide possède la constitution attribuée par Baeyer à l'acide isocamphoronique.

On doit donc admettre pour ce dernier composé, non pas le schéma préconisé par Tiemann et caractérisé par la présence d'un groupement fonctionnel acide fixé directement sur l'enchaînement :



mais bien celui de Baeyer, dans lequel le — COOH est séparé du carbone quaternaire par un chaînon CH².

Au reste, nous avons indiqué sommairement quelques-uns des faits qui plaident en faveur de la formule de Baeyer et qui sont en opposition avec celle de Tiemann.

Mes expériences paraissent donc en désaccord avec les travaux de W.-H. Perkin qui tendraient à justifier les idées de Tiemann si l'identité de son acide avec celui de Baeyer

¹ On perçoit encore quelques bulles gazeuses quand on chauffe l'acide au-dessus de son point de fusion.

était prouvée d'une manière irréfutable ; ce point ne me semble pas absolument acquis.

Je ne me dissimule pas, d'ailleurs, que ces conclusions demandent à être appuyées sur une identification plus complète.

Le professeur von Baeyer, auquel je me suis adressé dans ce but, n'a pu malheureusement mettre à ma disposition de son acide isocamphoronique ni même me fournir d'indications précises à son sujet.

Je me propose d'instituer un contrôle rigoureux :

- 1° En préparant l'acide isocamphoronique de Baeyer ;
- 2° En étudiant comparativement les propriétés de l'acide de Baeyer ainsi préparé et celles de l'acide tribasique que j'ai obtenu par synthèse ;
- 3° En vérifiant que le mélange de ces deux acides n'abaisse pas leur point de fusion.

C'est là un travail d'assez longue haleine que j'entreprendrai ultérieurement.

CONCLUSIONS

Au résumé, j'ai cherché une synthèse commode d'acides polybasiques, dont quelques-uns appartiennent au groupe terpénique, en mettant à profit les propriétés des dihydrorésorcines.

J'ai donc été conduit à étudier quelques-uns de ces corps et notamment :

I. — Le mécanisme de la formation des dihydrorésorcines, et l'action du bromacétate d'éthyle sur leurs dérivés sodés.

A. J'ai précisé, dans la condensation de l'isobutyldène acétylacétate d'éthyle, avec le malonate d'éthyle, en présence d'éthylate de potassium, les conditions expérimentales qui conduisent à l'obtention d'une dihydrorésorcine à l'exclusion d'éther acétylbutyrique.

J'ai préparé ainsi l'isopropyldihydrorésorcine dicarboxéthyle et sa dioxime.

B. J'ai étudié l'action du bromacétate d'éthyle sur le dérivé sodé de la phényldihydrorésorcine carboxéthyle et constaté : que dans la condensation même, qui donne naissance au dérivé sodé, ce dernier affecte au fur et à mesure de sa préparation la forme énolique ; l'hydrogène de cette fonction énol, dont le caractère acide est très marqué, déplace le sodium fixé sur le carbone voisin.

C. J'ai préparé, par action du bromacétate d'éthyle sur le dérivé sodé, un éther hydrorésorcylique, peu stable.

D. J'ai apporté ainsi une nouvelle preuve en faveur de la forme énolique de ces dihydrorésorcines.

II. — J'ai étudié l'hydrolyse barytique de dihydrorésorcines mono- et dicarboxéthylées.

A. J'ai obtenu ainsi, à partir de l'isopropyldihydrorésorcine dicarboxéthyle, l'isopropyldihydrorésorcine, par perte de deux molécules d'alcool et de deux molécules d'acide carbonique.

B. J'ai montré que l'hydrolyse de la phényldihydrorésorcine carboxéthyle s'orienté dans différentes directions ; qu'elle est difficile à régler et donne naissance à différents produits de dégradation.

C. J'ai montré que le rendement en acide benzylacétonylmalonique est deux fois plus élevé à partir d'une hydrorésorcine dicarboxéthylée, qu'avec une seule substitution carboxéthyle, et expliqué cette différence d'attitude par la place de la double liaison dans la molécule de forme énolique — hypothèse qui s'est trouvée vérifiée.

D. J'ai montré enfin que le benzylacétonylmalonate de méthyle, ainsi préparé, se transforme sous l'action de l'éthylate de sodium, à chaud, en dérivé sodé de la phényldihydrorésorcine correspondante.

III. — J'ai condensé la benzylidène-acétone avec l'éthane tricarbonaté d'éthyle, en présence d'éthylate de potassium, et obtenu ainsi la phénylcarboxéthylidihydrorésorcine acétate d'éthyle.

A. J'en ai préparé sa dioxime, et étudié sommairement ses propriétés ; notamment, l'action de la potasse, puis de la cha-

leur ; réactions qui m'ont conduit à la phényldihydrorésorcine acétate d'éthyle ou à la méthylphényldihydrorésorcine carboxéthyle.

B. J'ai constaté que cette dihydrorésorcine possède une résistance particulière vis-à-vis de l'eau de baryte et du brome en liqueur alcaline, résistance qui s'oppose à l'obtention d'acides polybasiques.

IV. — J'ai étudié enfin l'oxydation de la phényldihydrorésorcine carboxéthyle et de la diméthylldihydrorésorcine carboxéthyle.

A. J'ai préparé ainsi par une méthode nouvelle :

L'acide β -phénylpropane carboxéthyle-dicarbonique ;

L'éther correspondant éthylique et diméthylique ;

L'éther triéthylique ;

L'acide $\beta\beta$ -diméthylpropane $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonique ;

Son éther monoéthylique ;

Son éther triéthylique ;

L'acide $\beta\beta$ -diméthylglutarique.

B. En traitant par le sodium, puis par le bromacétate d'éthyle, les éthers précédents, de forme malonique, j'ai préparé, par une méthode nouvelle :

Le β -phénylbutane $\alpha\gamma\gamma\delta$ -tétracarbonate d'éthyle ;

L'acide β -phénylbutane $\alpha\gamma\delta$ -tricarbonique ;

Le $\beta\beta$ -diméthylbutane $\alpha\gamma\gamma\delta$ -tétracarbonate d'éthyle ;

L'acide $\beta\beta$ -diméthylbutane tétracarbonique correspondant ;

L'acide $\beta\beta$ -diméthylbutane $\alpha\gamma\delta$ -tricarbonique, qui possède la constitution attribuée par Baeyer à l'acide isocamphorique.

TABLE DES MATIÈRES

EXPOSÉ THÉORIQUE	I
CHAPITRE PREMIER. — Mécanisme de la formation des dihydrorésorcines ; action du bromacétate d'éthyle sur leurs dérivés sodés	
A. Mécanisme de la formation des dihydrorésorcines	13
B. Action du bromacétate d'éthyle sur les dérivés sodés des dihydrorésorcines	24
CHAPITRE II. — Hydrolyse des hydrorésorcines carboxéthylées ; action du sodium sur les éthers qui en dérivent.	
A. Hydrolyse des dihydrorésorcines carboxéthylées. . . .	29
B. Action du sodium sur les dérivés d'hydrolyse	39
CHAPITRE III. — Condensation de l'éthane tricarbonaté d'éthyle avec la benzylidène acétone	45
CHAPITRE IV. — Oxydation des dihydrorésorcines carboxéthyles, synthèses d'acides polybasiques.	57
CONCLUSIONS	89

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Propriétés physiques des Colloïdes.

Les Membres du Jury :

Ph. BARBIER.
G. GOUY.
R. LOCQUIN.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE LYON,

C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 4 juin 1914.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE LYON,

P. JOUBIN.

